

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ
ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Фізико-математичний факультет

Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла

«На правах рукопису»

УДК 546.714,

628.9.037,

661.882.027

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Віталій КОТОВСЬКИЙ

(підпис) (ім'я, прізвище)

“12” травня 2021р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності 104 – фізика та астрономія

Освітньо – наукова програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

на тему: Люмінесцентні властивості червоних фосфорів на основі
титанатів, активованих марганцем

Виконала: студентка другого (магістерського) рівня вищої освіти, групи ОФ-91мн
(шифр групи)

Походенко Поліна Романівна

(ПІБ)

(підпис)

Науковий керівник доцент д.ф.-м.н., Савченко Дарія Вікторівна

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Консультант к.ф.-м.н. Борковська

Людмила Володимирівна

(науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Рецензент д.ф.-м.н., професор Джежеря Юрій Іванович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент

(підпис)

Київ – 2021 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет фізико-математичний
(повна назва)

Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою
«Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

Спеціальність 104 – фізика та астрономія
(повна назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Віталій КОТОВСЬКИЙ

(підпис)

(ім'я, прізвище)

«01» вересня 2020 р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студентки**

Походенко Поліни Романівни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Люмінесцентні властивості червоних фосфорів на основі титанатів, активованих марганцем

Науковий керівник дисертації доцент д.ф.-м.н., Савченко Дарія Вікторівна

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «26» березня 2021 р. № 901С

2. Строк подання студентом дисертації: 14.05.2021

3. Об'єкт дослідження: керамічні зразки $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$ з концентрацією Mn 0.1% і 1.0% та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ з концентрацією Mn 0.01-1.0%, які було отримано перемішуванням порошків MgO та TiO_2 , наступним додаванням водного розчину MnSO_4 та термічним відпалом від 1050°C до 1200°C в атмосфері кисню

4. Предмет дослідження(Вихідні дані – для магістерської дисертації за освітньо-професійною програмою): оптичні властивості люмінесцентних центрів, пов'язаних з марганцем у титанатах магнію

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: провести аналіз літератури за темою: «Люмінесцентні властивості червоних фосфорів на основі титанатів, активованих марганцем.»;методом фотолюмінесценції встановити оптичні властивості центрів, пов'язаних з марганцем, у керамічних зразках титанату магнію, легованих марганцем.;проаналізувати отримані дані

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: Рисунків – 35, таблиць – 4

7. Орієнтовний перелік публікацій:

1). Походенко, П. Р. Люмінесцентні властивості червоних фосфорів на основі титанатів магнію, активованих марганцем / П. Р. Походенко, Д.В. Савченко, Л.В. Борковська // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2020, 6-7 жовтня, 2020 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2020. – С. А10.

2). Походенко, П. Р. Люмінесцентні властивості червоних фосфорів на основі титанатів магнію, активованих марганцем / П. Р. Походенко, Д.В. Савченко, Л.В. Борковська // VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ» 16-17 жовтня, 2020 : зб. мат. конф. / Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2020. – С. 27-28.

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1-4	к. ф. – м. н. Л. В. Б о р к о в с ь к а п.н.с. Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України		

9. Дата видачі завдання: 01.09.2020

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці	25.11.2019	Виконано
2	Ознайомлення з місцем роботи	25.11.2019	Виконано
3	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	25.11.2019 – 15.03.2020	Виконано
4	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	28.11.2019 – 15.02.2021	Виконано
5	Наукові дослідження за темою МД	03.12.2019 – 06.12.2019	Виконано
6	Аналіз отриманих результатів	07.12.2019 – 09.09.2020	Виконано
7	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних по темі МД	10.09.2020 – 08.03.2021	Виконано
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	15.03.2021 – 28.04.2021	Виконано
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	29.04.2021	Виконано
10	Отримання відгуку від керівника МД	30.04.2021	Виконано
11	Перевірка МД на плагіат	05.05.2021	Виконано
12	Формування плану публікацій по темі МД або документів по впровадженню (лист з підприємства або подання проекту впровадження в «КПІ ім. Ігоря Сікорського»)	06.05.2021	Виконано
13	Подання МД на рецензію	08.05.2021	Виконано
14	Попередній захист МД	12.05.2021	Виконано
15	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	14.05.2021	Виконано
16	Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	12.05.2021 – 14.05.2021	Виконано
17	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедрі загальної фізики та ФТТ	17.05.2021	Виконано

18	Відправка анотації МД на сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	14.05.2021	Виконано
19	Остаточний захист МД	19.05.2021	Виконано
20	Відправка матеріалів МД у бібліотеку «КПІ ім. Ігоря Сікорського» та сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	14.05.2021	Виконано

Студент

(підпис)

П.Р.Походенко
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Д.В.Савченко
(ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника

РЕФЕРАТ

Актуальність теми: Однією з основних задач, пов'язаних з широким використанням світлодіодів є отримання білого світла. Саме білі світильники є найбільш затребувані в основних сферах застосування світлодіодів, пов'язаних з освітленням. Найбільший інтерес представляють світлодіоди білого світла з нейтральним та «теплим» білим свіченням. На даний час найпоширенішою технологією отримання білого світла є нанесення жовтого люмінофора – кристалів алюмоітрієвого граната, активованого іонами церію, на напівпровідникову основу – синій діод на базі InGaN. Однак такі світлодіоди мають низький коефіцієнт кольоропередачі, і так зване «холодне» біле світло, оскільки їх випромінювання не охоплює весь видимий діапазон. Задля отримання нейтрального або «теплого» білого світла, що є більш затребуваним при освітленні житлових приміщень, у сучасних світлодіодах такого типу необхідно збільшувати червону складову спектра свічення, тобто, додавати до існуючого жовто-зеленого люмінофора червоний із довжиною хвилі 580-650 нм. Для розв'язання цієї проблеми застосовують червоні люмінофори, зокрема леговані марганцем, що мають інтенсивну широку смугою збудження у ультрафіолетовій і блакитних областях та інтенсивне випромінювання у червоній області. Титанати магнію, що включають до себе Mg_2TiO_4 та MgTiO_3 , леговані марганцем, наразі є перспективними червоними люмінофорами, тому вивчення люмінесцентних властивостей цих матеріалів є актуальною задачею для створення люмінофорних світлодіодів на їх основі.

Об'єкт дослідження: керамічні зразки $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$ з концентрацією Mn 0.1% і 1.0% та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ з концентрацією Mn 0.01-1.0%, які було отримано перемішуванням порошків MgO та TiO_2 , наступним додаванням водного розчину MnSO_4 та термічним відпалом від 1050°C до 1200°C в атмосфері кисню.

Предмет дослідження: оптичні властивості люмінесцентних центрів, пов'язаних з марганцем у титанатах магнію.

Мета роботи: встановлення природи центрів, пов'язаних з марганцем, що відповідають за люмінесцентні властивості титанатів магнію та аналіз отриманих даних.

Методи дослідження: фотолюмінесценція.

Задачі дослідження: провести аналіз літератури за темою: «Люмінесцентні властивості червоних фосфорів на основі титанатів, активованих марганцем»; методом фотолюмінесценції встановити оптичні властивості центрів, пов'язаних з марганцем, у керамічних зразках титанату магнію, легованих марганцем.

Наукова новизна одержаних результатів: Виявлено, що марганець в Mg_2TiO_4 переважно має зарядовий стан $+4$, Mn^{4+} , хоча присутні також іони в зарядовому стані $+2$, Mn^{2+} , концентрація яких на два порядки величини менша за номінальну концентрацію легуючої домішки. Встановлено, що марганець в MgTiO_3 переважно має зарядовий стан $+2$, Mn^{2+} . Водночас не виявлено ФЛ, зумовленої іонами Mn^{2+} при збудженні світлом УФ та видимого діапазонів. Виявлено, що інтенсивність червоної ФЛ у фосфорах $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$ в 300 разів менша за інтенсивність червоної ФЛ у фосфорах $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$. Запропоновано, що низька інтенсивність червоної ФЛ іонів Mn^{4+} у фазі MgTiO_3 зумовлена низькою концентрацією іонів Mn^{4+} , значним термічним гасінням інтенсивності ФЛ за кімнатної температури і частковим поглинанням УФ світла збудження побічною фазою MgTi_2O_5 .

Практичне значення одержаних результатів: Отриманий результат стосовно того, що максимальна інтенсивність червоної ФЛ іонів Mn^{4+} у фосфорах $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$ спостерігається при концентраціях легуючої домішки марганцю 0.1 %, має важливу практичну цінність для подальшого застосування цих матеріалів для білих світлодіодів.

Публікації.

1). **Походенко, П. Р.** Люмінесцентні властивості червоних фосфорів на основі титанатів магнію, активованих марганцем / П. Р. Походенко, Д.В. Савченко, Л.В. Борковська // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2020, 6-7 жовтня, 2020 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2020. – С. А10.

2). **Походенко, П. Р.** Люмінесцентні властивості червоних фосфорів на основі титанатів магнію, активованих марганцем / П. Р. Походенко, Д.В. Савченко, Л.В. Борковська // VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ» 16-17 жовтня, 2020 : зб. мат. конф. / Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2020. – С. 27-28.

Апробація результатів дисертації: Результати роботи представлені на двох науково-практичних конференціях.

Ключові слова: титанат магнію, марганець, фотолюмінесценція, люмінофори.

В роботі наведено: використаної літератури-51, сторінок: - 71, рисунків-35, таблиць - 4,

ABSTRACT

Relevance of the topic: One of the main tasks associated with the widespread use of LEDs is to obtain white light. White light lamps are the most popular in the main applications of LEDs related to lighting. Of great interest are white LEDs with a neutral and "warm" white glow. To date, the most common technology for obtaining white light is the deposition of a yellow phosphor - crystals of aluminum-yttrium garnet, activated by cerium ions, on a semiconductor substrate - a blue diode based on InGaN. However, such LEDs have a low color rendering index, and the so-called "cold" white light, because their emission does not cover the entire visible range. In order to obtain neutral or "warm" white light, which is more popular in residential lighting, it is needed to increase the red component of the emitting spectrum in the modern LEDs by adding to the existing yellow-green phosphor a red one with a wavelength of 580-650 nm. To solve this problem, the red phosphors are used, in particular manganese-doped, which have an intense broad excitation band in the ultraviolet and blue ranges and intense emission in the red range. Magnesium titanates, including Mg_2TiO_4 and MgTiO_3 doped with manganese, are currently perspective red phosphors, therefore the study of the luminescent properties of these materials is an urgent task to create phosphor LEDs based on them.

The object of research: ceramic samples of $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$ with a concentration of Mn 0.1% and 1.0% and $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ with a concentration of Mn 0.01-1.0%, which were obtained by mixing MgO and TiO_2 powders, followed by the addition of an aqueous solution of MnSO_4 and thermal annealing from 1050° C to 1200°C in an oxygen atmosphere.

The research subject: optical properties of luminescent centers associated with manganese in magnesium titanates.

Purpose of work: to establish the nature of the centers associated with manganese, which are responsible for the luminescent properties of magnesium titanates and analysis of the obtained data.

Research methods: photoluminescence.

Research tasks: to analyze the literature of the topic: " Luminescent properties of titanate-based red phosphorus activated by manganese"; use the photoluminescence method to determine the optical properties of manganese-bound centers in manganese-doped magnesium titanates ceramic samples.

The novelty of the research: It was found that manganese in Mg_2TiO_4 mainly has a charge state of +4, Mn^{4+} , although there are also ions in the charge state of +2, Mn^{2+} , the concentration of which is two orders of magnitude less than the nominal concentration of the alloying impurity. It is established that manganese in Mg_2TiO_3 mainly has a charge state of +2, Mn^{2+} . At the same time, PL caused by Mn^{2+} ions was not detected when excited by UV light and visible ranges. It was found that the intensity of red PL in phosphors $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$ is 300 times less than the intensity of red PL in phosphors $\text{MgTiO}_4\text{:Mn}$. It is proposed that the low intensity of red PL of Mn^{4+} ions in the MgTiO_3 phase is due to the low concentration of Mn^{4+} ions, significant thermal quenching of the PL intensity at room temperature and partial absorption of UV excitation light by the indirect phase of Mg_2TiO_5 .

The practical significance of the obtained results: The obtained results that the maximum intensity of red PL of Mn^{4+} ions in phosphors $\text{MgTiO}_4\text{:Mn}$ is observed at concentrations of manganese doping impurity of 0.1%, has important practical value for further application of these materials for white LEDs.

Publications:

1). **Походенко, П. Р.** Люмінесцентні властивості червоних фосфорів на основі титанатів магнію, активованих марганцем / П. Р. Походенко, Д.В. Савченко, Л.В. Борковська // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2020, 6-7 жовтня, 2020 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2020. – С. А10.

2). **Походенко, П. Р.** Люмінесцентні властивості червоних фосфорів на основі титанатів магнію, активованих марганцем / П. Р. Походенко, Д.В. Савченко, Л.В. Борковська // VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ» 16-17 жовтня, 2020 : зб. мат. конф. / Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2020. – С. 27-28.

The approbation of the results: The results of the work were presented at two scientific-practical conferences.

Keywords: magnesium titanate, manganese, photoluminescence, phosphors.

The thesis contains: references – 51, pages – 71, figures – 35, tables – 4.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	
РОЗДІЛ I ТИТАНАТИ МАГНІЮ.....	16
1.1 Властивості та застосування титанату магнію	16
1.2 Методи синтезу титанату магнію	25
1.3 Попередні дослідження домішки марганцю у титанаті магнію	29
1.3.1 Люмінесценція іонів Mn^{2+} і Mn^{4+} в твердих тілах. Загальний опис електронних властивостей іонів Mn^{2+}	29
Висновки до розділу I	39
РОЗДІЛ II ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ	40
2.1 Основні поняття, види, класифікація люмінесценції.	40
2.2 Механізми люмінесценції.	45
2.3 Спектри фотолюмінесценції.....	48
Висновки до розділу II	60
РОЗДІЛ III ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ.....	61
3.1 Техніка експерименту	61
3.2. Обробка експериментальних даних у програмі Fityk.....	63
3.3 Досліджувані зразки.....	65
Висновки до розділу III.....	68
РОЗДІЛ IV ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ	69
4.1 Експериментальні результати.....	69
4.2 Аналіз експериментальних результатів	79
Висновки до розділу IV	86
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	87
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	89

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

МДР-23 – ґратковий монохроматор

ФЕУ-79 – фотопомножувач

InGaN – індій нітрид галію

MgTiO₃ – титанат магнію

Mg₂TiO₄ – титанат магнію

MgTi₂O₅ – титанат магнію

MnSO₄ – водний розчин

MgTiO₃:Mn – ортотитанат магнію

Mg₂TiO₄:Mn – метатитанат магнію

ФЛ – фотолюмінесценція

УФ – Ультрафіолетове випромін

ВСТУП

Однією з основних задач, пов'язаних з широким використанням світлодіодів є отримання білого світла. Саме білі світильники є найбільш затребувані в основних сферах застосування світлодіодів, пов'язаних з освітленням. Найбільший інтерес представляють світлодіоди білого світла з нейтральним та «теплим» білим свіченням. На даний час найпоширенішою технологією отримання білого світла є нанесення жовтого люмінофора – кристалів алюмоітрієвого граната, активованого іонами церію, на напівпровідникову основу – синій діод на базі InGaN. Однак такі світлодіоди мають низький коефіцієнт кольоропередачі, і так зване «холодне» біле світло, оскільки їх випромінювання не охоплює весь видимий діапазон. Задля отримання нейтрального або «теплого» білого світла, що є більш затребуваним при освітленні житлових приміщень, у сучасних світлодіодах такого типу необхідно збільшувати червону складову спектра свічення, тобто, додавати до існуючого жовто-зеленого люмінофора червоний із довжиною хвилі 580-650 нм. Для розв'язання цієї проблеми застосовують червоні люмінофори, зокрема леговані марганцем, що мають інтенсивну широку смугою збудження у ультрафіолетовій і блакитних областях та інтенсивне випромінювання у червоній області.

Матеріали, леговані чотиривалентним марганцем (Mn^{4+}), вважаються ідеальним кандидатами для отримання безрідкоземельних червоних люмінофорів, збуджуваних синім світлодіодом, завдяки їх низькій вартості та приємним властивостям фотолюмінесценції. У більшості випадків іони Mn^{4+} займають октаедричні ділянки в головних ґратах, і його тривимірні стани будуть розділені на t_{2g} та e_g стани. Широкі смуги збудження в ближньому ультрафіолеті (nUV) та синій області Mn^{4+} пов'язані з переходами ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ та ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, тоді як червоне випромінювання пов'язане з переходом ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$.

Пік випромінювання матеріалів, легованих Mn^{4+} , тісно пов'язаний з головною матрицею, такою як фториди та оксиди.

Отже, вибір відповідного головного матеріалу є ключовим моментом для отримання властивостей люмінесценції, необхідних для освітлення житлових приміщень. Леговані фториди Mn^{4+} мають сильну смугу збудження, яка добре відповідає синім світлодіодним чіпам, але різке червоне випромінювання зазвичай досягає піку <640 нм, а використання токсичного розчину шкідливе для навколишнього середовища. Натомість оксиди, леговані Mn^{4+} , зазвичай виділяють темно-червоне випромінювання.

Серед оксидних матриць Mg_2TiO_4 вважається особливо важливою головною(хост) матрицею для Mn^{4+} завдяки своїй чудовій стабільності.

Отже, титанати магнію, що включають до себе Mg_2TiO_4 та MgTiO_3 , леговані марганцем, наразі є перспективними червоними люмінофорами, тому вивчення люмінесцентних властивостей цих матеріалів є актуальною задачею для створення люмінофорних світлодіодів на їх основі.

РОЗДІЛ I ТИТАНАТИ МАГНІЮ

1.1 Властивості та застосування титанату магнію

За останнє десятиліття білі світлодіоди з перетворенням люмінофора (pc-WLED) стали темою інтересу для вчених і інженерів, через їх видатні властивості світлової ефективності та яскравості, низького енергоспоживання, надійності, тривалого терміну служби і екологічних характеристик [1]. Порівняно з традиційними джерелами освітлення, такими як лампи розжарювання, галогенні, ксенонові і люмінесцентні лампи, pc-WLED вважаються найбільш обнадійливою і розвиваючоюся технологією твердотілого освітлення (SSL) наступного покоління [2], що виготовляється за допомогою декількох процесів: (1) ретельне змішування компонентів люмінофора з епоксидною смолою, (2) нанесення суміші люмінофор-епоксидної смоли на поверхню напівпровідникових кристалів і (3) упаковка напівпровідникових кристалів з покриттям на світильник. У цій системі люмінофори є не тільки ключовими і незамінними складовими, але вони також в значній мірі визначають оптичні характеристики пристроїв pc-WLED, включаючи їх індекс передачі кольору (CRI, R_a), колірна температура (CCT, T_c), світлова віддача (LE), розрахунковий середній термін служби і світловий потік. Завдяки вирішальній перетворювальній ролі люмінофорів в поглинанні синього або ближнього ультрафіолетового (NUV) світла, випромінюваного напівпровідниковими кристалами, і генерації білого світла, дослідження і розробка матеріалів для pc-WLED є однією з найбільш значущих та важливих робіт для нас в даний час. Для отримання білого світла досліджуються два сприятливих підходи. Один з них полягає в з'єднанні технічного випромінюючого жовте світло фосфорцерія (III) -допедітрийалюмінійгранат (III)

- -дегірований ітрієвий алюмінієвий гранат на синьому кристалі світлодіода GaN / InGaN. Чіп випромінює синє випромінювання і одночасно збуджує жовтий люмінофор. Такий внесок синього і жовтого кольорів призводить до появи білого світла з високою світловою ефективністю [3,4]. Цей метод є найбільш популярним і простим способом отримання високоефективного білого світла, і останнім часом він набув широкого розповсюдження. Однак в білому світлі цього світлодіода відсутня червона складова випромінювання, що призводить до високих значень CCT (>6000 K) і низьких показників CRI (<80) [5-7]. Для вирішення цієї проблеми було вжито величезні дослідницькі зусилля по розробці корисних люмінофорів, таких як люмінофори, активовані Mn^{4+} з інтенсивною смугою збудження ультрафіолетовій (300-400 нм) і синій (400-500 нм) областях та сильним випромінюванням в червоній області (620-680 нм).

Титанати магнію мають три основні фази: метатитанат магнію ($MgTiO_3$), метатитанат магнію (Mg_2TiO_4) та дититанат магнію ($MgTi_2O_5$).

Метатитанат магнію - неорганічна сполука, сіль магнію і метатитанової кислоти з формулою $MgTiO_3$, має вигляд безбарвних кристалів. На Рисунку 1.1 представлена кристалічна структура ромбоєдричного $MgTiO_3$ (просторова група $R\bar{3}H$, параметри решітки: $a = b = 5,05478$ Å, $c = 13,8992$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ и $\gamma = 120^\circ$). Катіони оточені шістьма іонами O^{2-} , що входять у октаедри MO_6 ($M=Mg$ та Ti), які утворюють шари в площині ab (Рисунок 1.1.).

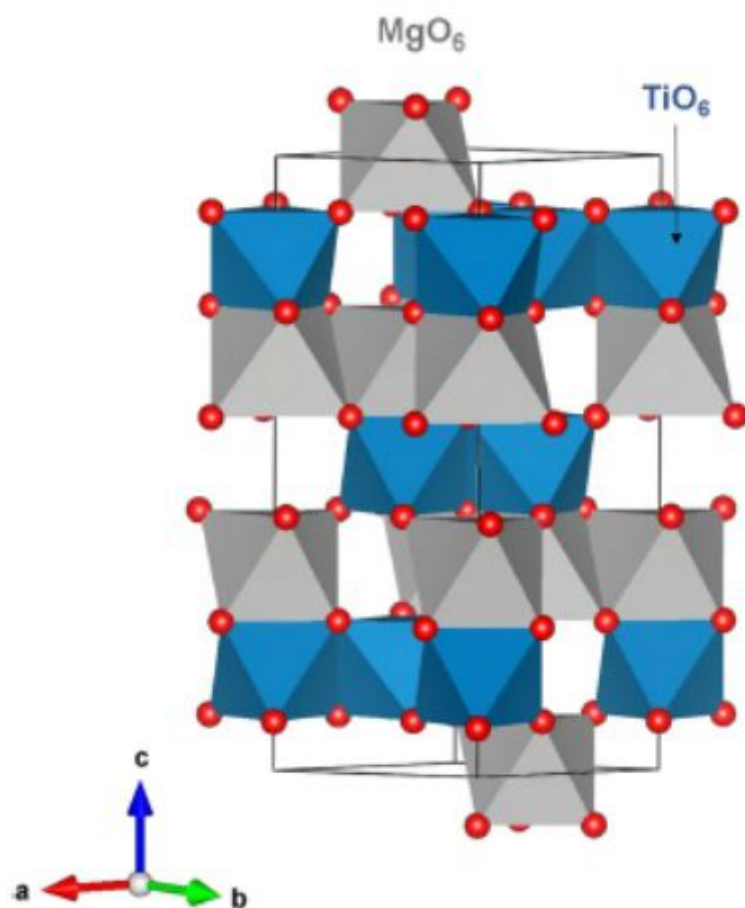


Рисунок 1.1 - Кристалічна структура MgTiO_3 (просторова група $R\bar{3}N$) [5].

На Рисунку 1.2. представлена кристалічна структура Mg_2TiO_4 . Тетраедри Mg / TiO_4 позначені зеленим кольором, октаедри Ti / MgO_4 – синім.

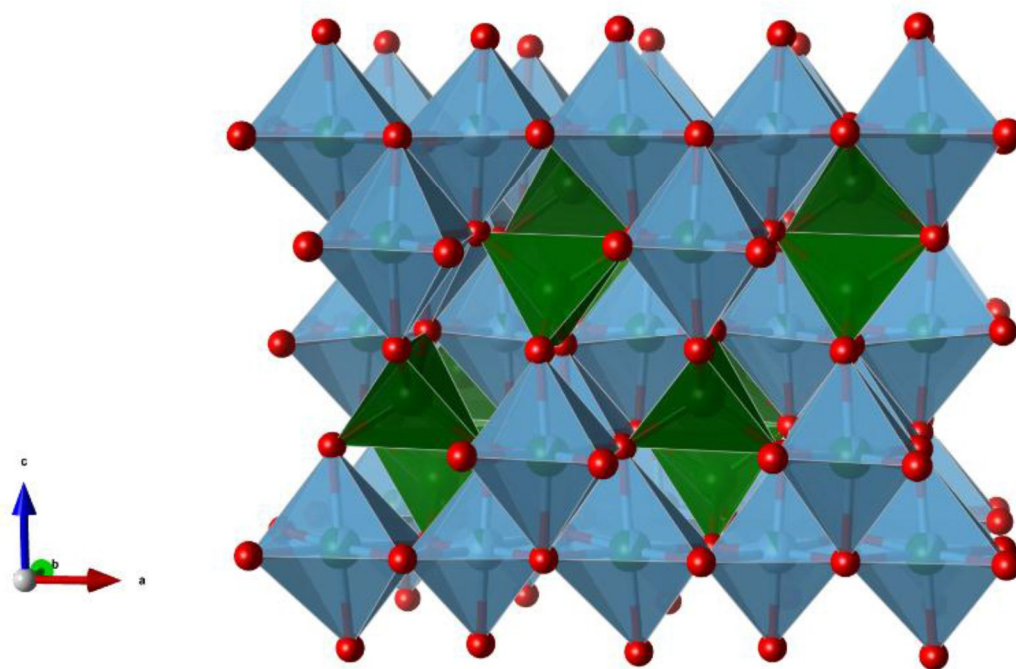


Рисунок 1.2 - Кристалічна структура Mg_2TiO_4 [6]

(Mg / TiO_4 тетраedr (зелений), Ti / MgO_4 октаедри (синій)) [6].

На Рисунку 1.3 представлена кристалічна структура MgTi_2O_5 (дититанат магнію) [3].

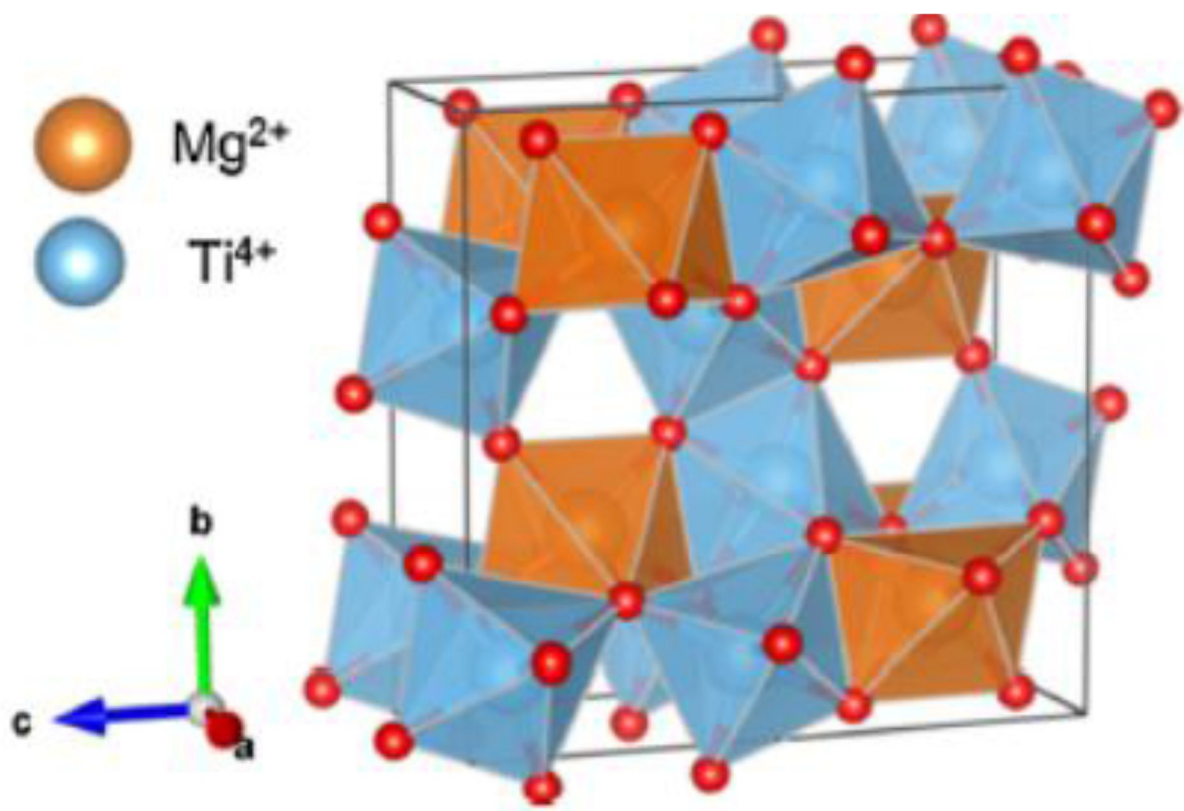


Рисунок 1.3 - Кристалічна структура MgTi_2O_5 [7].

На Рисунку 1.4. Октаедральний комплекс іонів Ti^{4+} в MgTiO_3 та іонах $\text{Mg}^{2+} / \text{Ti}^{4+}$ в хості Mg_2TiO_4 [8].

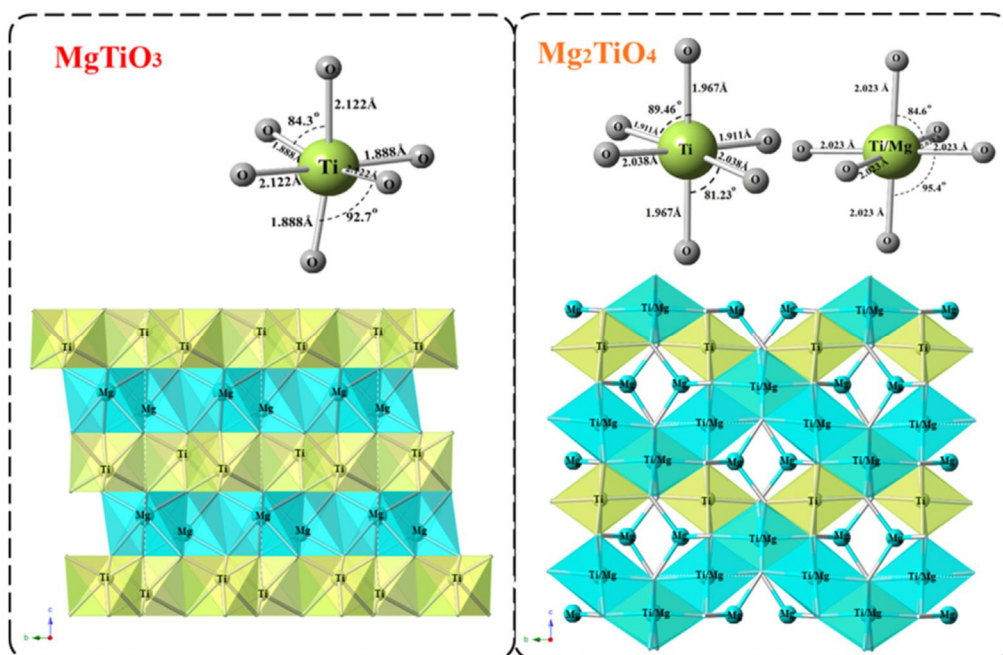


Рисунок 1.4 - Кристалічні структури MgTiO_3 та Mg_2TiO_4 [8].

Розвиток діелектричних матеріалів зростає з швидким прогресом в мобільних і супутникових системах зв'язку, де титанати магнію знаходять своє місце завдяки гарним діелектричним властивостям. Нещодавно було встановлено, що ці матеріали, які засновані на бінарних титанатах магнію (MgTiO_3 і Mg_2TiO_4), можуть бути застосовані в радіотехніці та електроніці. Ці матеріали відрізняються вкрай низькими діелектричними втратами в мікрохвильовому діапазоні і високою діелектричною проникністю. Тому система MgO-TiO_2 була ретельно вивчена, і в літературі повідомлялося про існування трьох стабільних фаз (MgTiO_3 , Mg_2TiO_4 і MgTi_2O_5) [9].

Надалі розглянемо доцільність використання різних напівпровідникових матеріалів в якості перспективного фотокаталізатора для розкладання забруднювачів навколишнього середовища в видимому світлі. Серед них MgTiO_3 - оксид металу перовскита, виявлений в якості ефективного фотокаталізатора. MgTiO_3 володіє шаруватою структурою (що забезпечує поліпшений розподіл зарядів), чудовою термічною і високою хімічною стабільністю, що призводить до високої ефективності. MgTiO_3 (МТО) являє

собою керамічний оксид, що характеризується структурою ільменіту з просторовою групою $R\bar{3}$ і ромбодричною кристалічною системою. На додаток до фотокаталітичної активності, сполука знайшла широке застосування, а саме в антенах для зв'язку, фільтрах, радіолокаційних системах і системах глобального позиціонування, які працюють на мікрохвильових частотах [10].

Зростаючий попит на світловипромінюючі пристрої для дисплеїв, системи зв'язку, що працюють на надвисоких частотах, електролюмінесценція і триваюча мініатюризація схемотехнічних систем стимулювали розробку високодіелектричних матеріалів з активними оптичними властивостями. Ці матеріали знайшли широке застосування в електронних системах, таких як конденсатори і пристрої мобільного зв'язку, як радіолокаційне та супутникове мовлення [11].

Mg_2TiO_4 може бути легко одержаний методом високотемпературної твердотільної реакції шляхом спікання порошків MgO та TiO_2 . Сировина, яка використовується при цьому, є безпечною для здоров'я людини і широко застосовується у фармацевтичній, косметичній та харчовій промисловості. Сам процес синтезу має як низку переваг, так і деякі недоліки. Такі переваги, як зменшення забруднення, низькі витрати, простота процесу, можливість виготовлення матеріалів у великих кількостях робить цей метод придатним для дешевого масового виробництва. Недоліками є великі і часто неоднорідні частинки кінцевого продукту. Розмір частинок може бути зменшений наступним подрібненням синтезованого матеріалу, в той час як однорідність розподілу легуючих речовин може бути покращена за рахунок оптимізації умов синтезу.

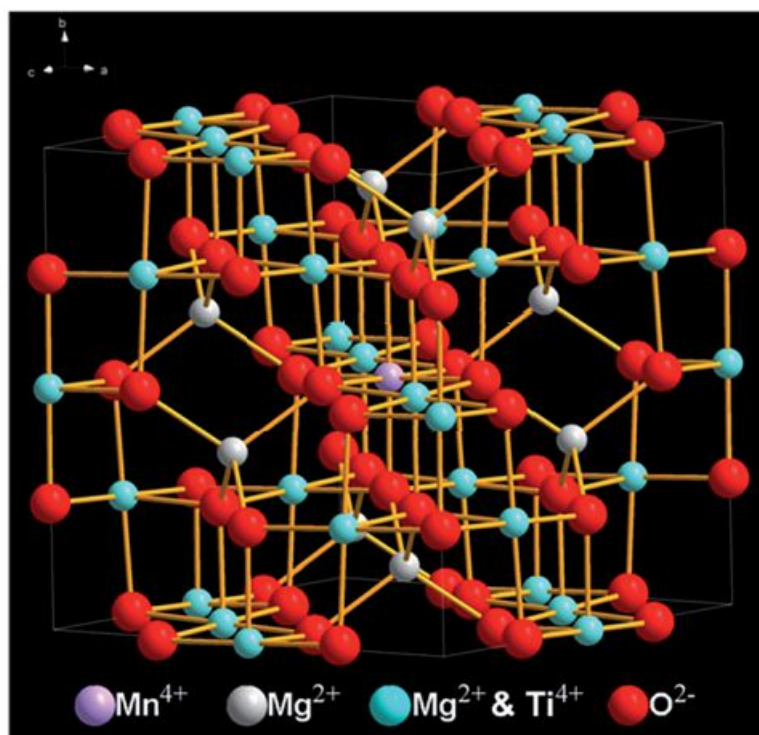


Рисунок 1.5 - Схематична ілюстрація моделі кристалічної ґратки Mg_2TiO_4 , легованого Mn^{4+} [12].

Нещодавно були запропоновані ефективні червоні фосфори $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$, синтезовані золь-гель методом. Цей метод порівняний за простотою в реалізації з твердотільною реакцією, але дозволяє отримати більш однорідний продукт завдяки доброму змішуванню вихідного матеріалу. Зокрема, фосфори $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$, синтезовані методом золь-гель, демонстрували на 50% більшу інтенсивність фотолюмінесценції, ніж фосфори, отримані в результаті твердотільної реакції при однаковому процесі термічної обробки. Це пояснювалось більш однорідним розподілом іонів Mn^{4+} у кристалічній решітці Mg_2TiO_4 . Квантовий вихід таких фосфорів на основі $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ становив близько 38,3% [12], проте він все ще залишається меншим, ніж у фторидних сполук, активованих Mn^{4+} , і є недостатнім для комерційного застосування. Оскільки обидва методи, золь-гель та твердотільна реакція, демонструють високу чутливість до умов синтезу, встановлення технологічних режимів, які впливають на інтенсивність червоної люмінесценції Mn^{4+} є нагальною потребою.

Основними факторами, які можуть вплинути на інтенсивність випромінювання іонів Mn^{4+} в Mg_2TiO_4 , є інші кристалічні фази, що утворюються при спіканні; формування інших валентних станів марганцю, таких як Mn^{2+} і Mn^{3+} , при заміщенні ними вузлових атомів Mg^{2+} або вбудовуванні на місце Ti^{4+} при наявності власних дефектів та домішок; утворення пар $Mn^{4+}-Mn^{4+}$, що сприяє передачі енергії між іонами Mn^{4+} та збільшує безвипромінювальну рекомбінацію; термічне гасіння випромінювання Mn^{4+} .

Для підсилення люмінесценції Mn^{4+} необхідно збільшити концентрацію центрів Mn^{4+} та зменшити концентрацію домішок Mn в іншому зарядовому стані, тобто іонів Mn^{3+} та Mn^{2+} , а також забезпечити максимально рівномірний розподіл домішок у фосфорі. Відомо, що валентний стан іону марганцю в кристалічній решітці можна варіювати, змінюючи положення рівня Фермі в забороненій зоні. Зокрема, вакансії кисню та міжвузлового титану, що діють як донори, можуть зменшити зарядовий стан іона марганцю на місці Ti^{4+} . У свою чергу, іони металів групи II (Mg^{2+} , Zn^{2+} і Ca^{2+}), що заміщають вузловий атом Ti^{4+} , діють як акцептори і можуть призводити до збільшення концентрації іонів Mn^{4+} . Зокрема, відомо, що додавання невеликої кількості Mg у вигляді MgO , $MgCO_3$ або MgF_2 до червоного фосфору на основі оксидів, активованих Mn^{4+} , дозволяє підвищити інтенсивність їх червоної люмінесценції. Хоча чіткого пояснення цього ефекту не було запропоновано, вважається, що іони Mg^{2+} займають місце одного з іонів Mn^{4+} і перешкоджають утворенню близьких пар $Mn^{4+}-Mn^{4+}$, що зменшує ефект концентраційного гасіння люмінесценції або займають місце іонів Mn^{2+} і збільшують кількість іонів Mn^{4+} . В той же час, додатковий термічний відпал фосфорів в потоці кисню за температури 570 °C протягом 16 год. Було запропоновано для підвищення інтенсивності люмінесценції іонів Mn^{4+} в Mg_2TiO_4 і Zn_2TiO_4 (рисунок 1.6).

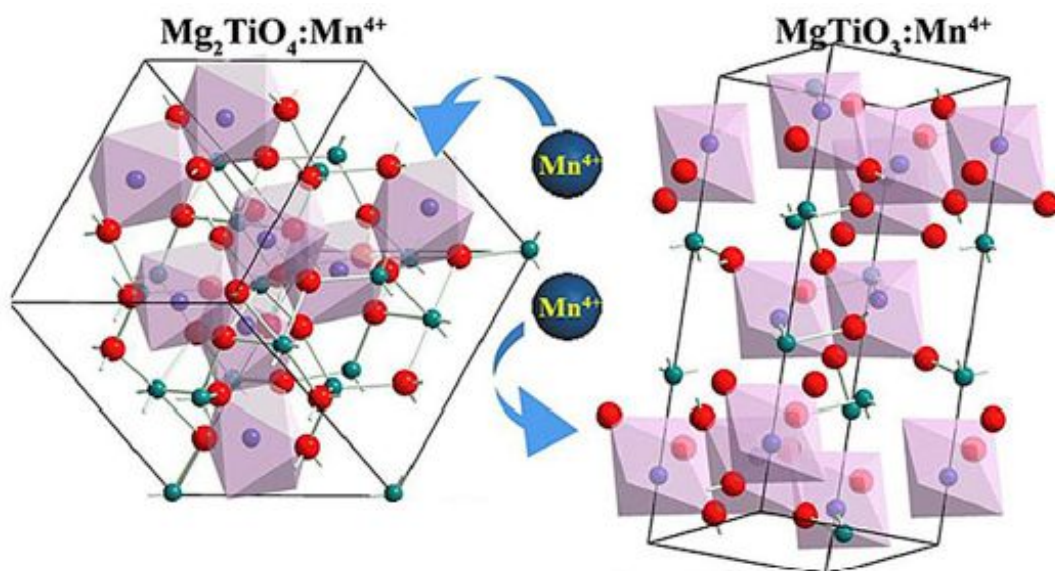


Рисунок 1.6 -Титанати магнію (Mg_2TiO_4 , MgTiO_3), леговані марганцем.[12]

1.2 Методи синтезу титанату магнію

Найпоширенішим методом синтезу титанату магнію являється метод високотемпературної твердотільної реакції.

Саме цим методом виготовлялись представлені нижче зразки плівок та кераміки Mg_2TiO_4 [13]. Для цього порошки MgO (чистота 99%) та TiO_2 (суміш фаз рутилу та анатазу) змішуються у молярному співвідношенні 2:1, що, враховуючи молярні маси MgO та TiO_2 , які становлять 40,30 г/моль та 79,87 г/моль, відповідно, відповідало масовому співвідношенню 1:1 (наприклад, 1,5 г MgO та 1,5 г TiO_2). Суміш порошків ретельно перемішується в агатовій ступці протягом 1 год. Щоб зробити із суміші кремоподібну однорідну пасту, у неї додається невелика кількість дистильованої води (0,5 мл) або

пропіленгліколю (0,5 мл). Для одержання зразків, легуваних Mn, до порошкової суміші додається водний розчин MnSO_4 , щоб забезпечити концентрацію Mn у кінцевому продукті в діапазоні 10^{17} - 10^{21} см^{-3} . Для цього порошок MnSO_4 розчиняють у дистильованій воді до утворення осаду, що відповідало утворенню насиченого розчину. Враховуючи, що розчинність MnSO_4 у воді при 20 °C не перевищує 62,9 г на 100 мл, необхідну кількість легуючої домішки одержують шляхом розведення насиченого розчину дистильованою водою.

Для виготовлення кераміки Mg_2TiO_4 з цієї пасти формують керамічні гранули з середніми розмірами близько $10 \times 5 \times 5$ мм^3 , які висушують на повітрі за атмосферних умов, а потім у кварцовій печі на повітрі при 200 °C протягом 3 годин. Зразки відпалюються на повітрі за температур 800-1200 °C протягом 3 годин в кварцовій трубчастій печі і охолоджуються до кімнатної температури разом з піччю. Загальний вид зразків кераміки наведено на Рисунку 1.7



а



б



в



г



г



д

Рисунок 1.7 - Зображення керамічної ступки із сумішшю порошків (а), зовнішній вигляд гранул кераміки (б), датчик автоматичного контролю температури муфельної печі (в), керамічні зразки (г), зразки товстих шарів на підкладці до відпалу (г) та зразки шарів $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ (10^{20} cm^{-3}), $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ (10^{21} cm^{-3}) (д)

Плівки наносять на підкладку методом друкованої електроніки. В якості підкладки використовуються пластини монокристалічного кремнію марки КДБ з питомим електричним опором близько $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ та розмірами: товщиною $0,5 \text{ mm}$ і площиною $10 \times 10 \text{ mm}^2$ та $25 \times 45 \text{ mm}^2$. Схематичне зображення цього процесу наведено на Рисунку 1.7. Вологу пасту наносять безпосередньо на поверхню підкладки, а роль трафарету виконують 2 стрічки, які були прикріплені до підкладинки перед нанесенням пасти. Після нанесення пасти видаляються її рештки, які знаходилися поверх трафарету, за допомогою ракеля, який переміщують у напрямку, що співпадає з напрямком трафарету (тобто стрічок). Потім трафарет видаляють від підкладинки і вологий шар пасти висушують та піддають рекристалізації шляхом

термообробки, в результаті якої на підкладці утворюється міцний шар. Температура відпалу варіюється в межах від 800 °С до 1200 °С і змінюється з кроком 100 °С. Відпал проводиться на повітрі протягом 1 години при заданій температурі. Товщина відпалених плівок становить близько 20 мкм.

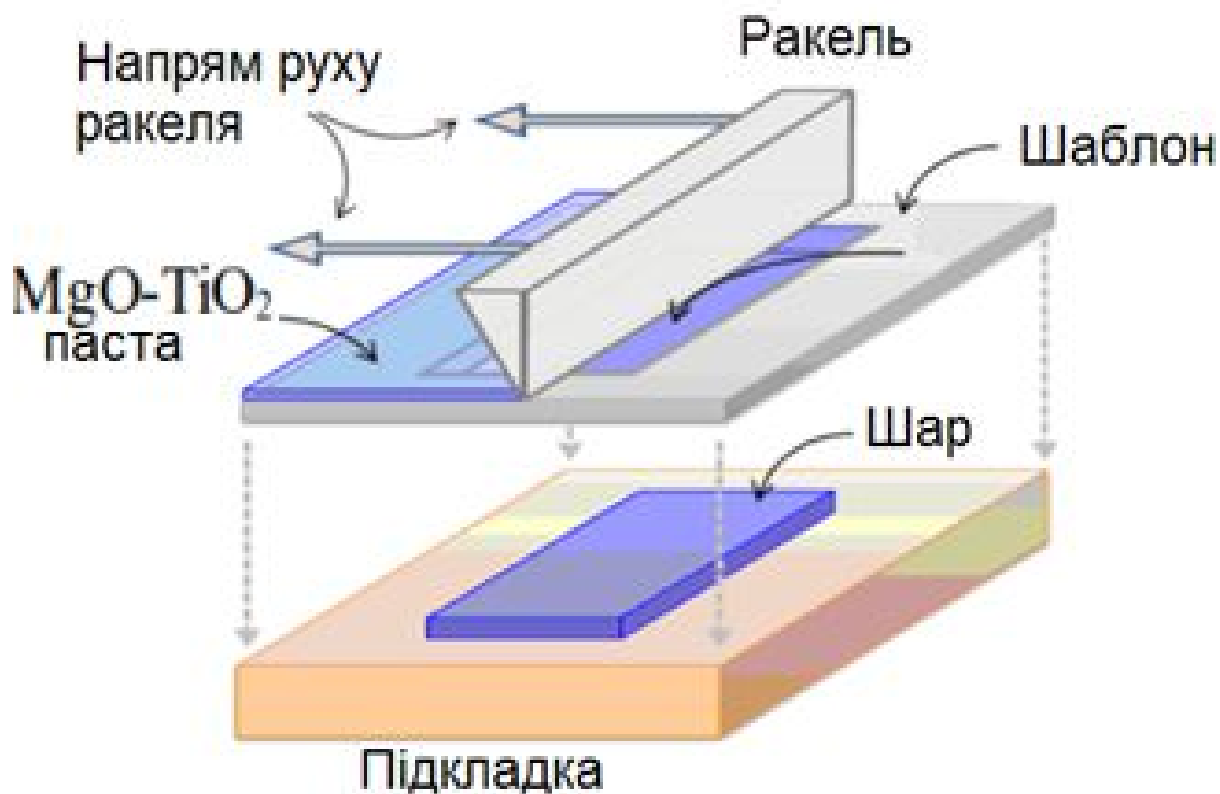


Рисунок 1.8 - Схематичне зображення методу друкованої електроніки, використаного для виготовлення плівок Mg₂TiO₄.

Плівки, що виготовлені із додаванням тільки дистильованої води та відпалені при 800-1000 °С мають погану адгезію до підкладки. В той же час, додавання пропіленгліколю дозволяє одержати щільні плівки з хорошою адгезією без зміни їх оптичних характеристик.

1.3 Попередні дослідження домішки марганцю у титанаті магнезії

1.3.1 Люмінесценція іонів Mn^{2+} і Mn^{4+} в твердих тілах. Загальний опис електронних властивостей іонів Mn^{2+} .

Марганець (Mn) - 25-й елемент періодичної таблиці Менделєєва. Його електронна конфігурація в електрично нейтральному атомному стані $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Як легко бачити, тривимірна електронна оболонка не заповнена. Однією з особливостей цього елемента є його здатність приймати безліч ступенів окиснення, від 1+ до 7+.

Іон Mn^{2+} , має п'ять d-електронів в незаповненій тривимірній оболонці. Існує 252 можливості розмістити ці електрони серед п'яти тривимірних орбіталей (включаючи дві орієнтації спінів), що дає 16 членів LS: спін-секстет 6S , чотири спін-квартету 4P , 4D , 4F , та 4G і одинадцять спін-дублетів 2S , 2P , $^2D_{(1)}$, $^2D_{(2)}$, $^2D_{(3)}$, $^2F_{(1)}$, $^2F_{(2)}$, $^2G_{(1)}$, $^2G_{(2)}$, 2H , і 2I . Тут використовується стандартне спектроскопічне позначення ^{2S+1}L , де S - повний спін конкретної конфігурації, а L - її повний орбітальний момент ($L = 0, 1, 2, 3, 4$ і 5 для S, P, D, F, G і H відповідно). Різні члени з однаковими значеннями квантового числа L виділяються нижнім індексом. Кожен з цих членів сильно вироджений, ступінь виродження може бути знайдена як $(2S + 1)(2L + 1)$ і дорівнює 6 для членів 6S і 2P , 12 для члена 4P , 20 для члена 4D , 28 для члена 4F , 36 для члена 4G , 2 для члена 2S , 10 для члена 2D , 14 для члена 2F , 18 для члена 2F , 22 для члена 2H і 26 для члена 2I . Основним станом є орбітальний синглет 6S , який не може бути розщеплений кристалічним полем. Як видно зі списку вільних членів іона Mn^{2+} , всі переходи поглинання і випромінювання заборонені по спіну, що означає їх низьку інтенсивність. Кулонівська взаємодія між цими d-

електронами призводить до того, що ці члени мають різні енергії, які можуть бути виражені через так звані параметри Рака A , B і C , що мають розмірність енергії. Фактично, коли розглядаються відносні положення спектроскопічних членів, параметром Рака A можна знехтувати, оскільки він визначає тільки загальний зсув всіх членів в конкретній електронній конфігурації.

У випадку $3d$ іонів, так звані діаграми Танабе - Сугано (TS) широко використовуються для аналізу розщеплення кристалічного поля, включаючи енергетичні інтервали між розщепленими енергетичними рівнями [14]. Для повного опису кожного енергетичного рівня необхідні три параметри: Параметри Рака B і C , які визначають положення рівнів енергії вільних іонів, і напруженість кристалічного поля, позначену як Dq , яка описує розщеплення вільних іонів. Число незалежних параметрів дорівнює трьом (B , C , Dq), але Танабе і Сугано знайшли елегантний спосіб створення двовимірних діаграм рівнів енергії для будь-яких змін d^n в кубічних кристалічних полях. Вони побудували залежність E/B (E - енергія певного рівня в кристалічному полі) від Dq/B з фіксованим C/B . Як правило, відношення C/B складає 4,0-4,5. Діаграма TS для конфігурації d^5 представлена на Рисунку 1.9

та поглинання цього іона в різних станах істотно відрізняються один від одного.

Загальний опис електронних властивостей іонів Mn^{4+}

Іони Mn^{4+} , мають 3 електрона в незаповненій 3d оболонці. В цьому випадку є 120 різних електронних конфігурацій, які дають 8 LS-членів: два спін-квартетів 4P і 4F і шість спін-дублетів 2P , $^2D_{(1)}$, $^2D_{(2)}$, 2F , 2G , і 2H . Два 2D члени відрізняються нижніми індексами 1 і 2, і ці члени виникають з двох різних членів «батьківської» електронної конфігурації $3d^2$. Кількість станів для 4F -члена становить 28, 4P -член - 12, 2P -член - 6, 2D -член - 10, 2F член - 14, 2G -член - 18 і 2H -член - 22. 4F є основним станом, за правилом Хунда. У наведені енергії всіх членів електронної конфігурації d^3 ; Відзначимо, що енергії 2P і 2H випадково збігаються.

Коли іони Mn^{4+} поміщаються в кристалічне поле, ^{2S+1}L розділяються на ряд підрівнів, кількість яких визначається симетрією найближчого оточення. Іони Mn^{4+} входять в октаедричні позиції кристалів, а їх шість найближчих сусідніх іонів утворюють октаедр, який часто відхиляється від ідеальної форми.

Позначення розщеплених станів відбувається з теорії груп. Букви A і B позначають 1d нескорочувані представлення (які відповідають орбітальним синглетам), тоді як букви E і T позначають 2d і 3d представлення (орбітальні дублети і триплети) відповідно. Всього 8 LS членів вільного іона з конфігурацією d^3 розділяються в кубічному кристалічному полі на 50 станів (орбітальні синглет, дублети і триплети), з яких 10 - спінові квартети, а 40 - спінові дублети. Оскільки іони Mn^{4+} мають непарне число електронів в незаповненій оболонці (іони Крамерса), всі енергетичні рівні в кристалічному полі (якщо враховувати спін-орбітальну взаємодію) залишаються, дворазово виродженими.

Діаграма TS для конфігурації d^3 в октаедричному кристалічному полі наведена на Рисунку 1.10. Для електронної конфігурації d^3 інтервал енергії

між 4A_2 (основний стан, що виникає з артикулу/умови/терміна 4F) і 4T_2 (перший збуджений стан з однаковою кратністю) завжди дорівнює $10Dq$.

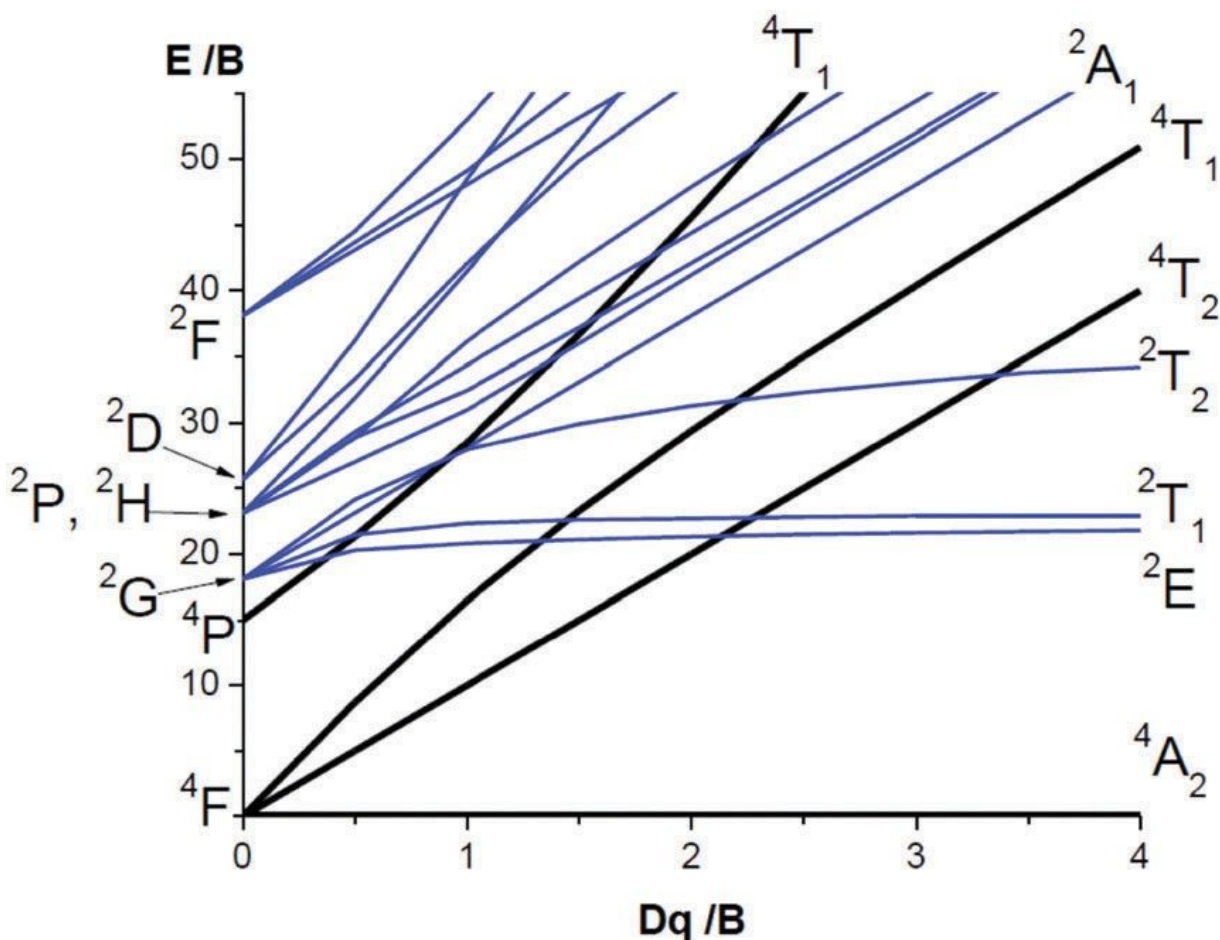


Рисунок 1.10 -Діаграма Танабе-Сугано для конфігурації електрона d^3 в октаедричному кристалічному полі. $C/B = 4,7$. Стани спін-квартету та спін-дублету показано товстими та тонкими лініями відповідно [14].

З Рисунок 1.10 видно, що основний стан - це завжди орбітальний синглет 4A_2 спін-квартету, що виникає з терміна 4F . Для малих значень Dq/B першим збудженим станом є орбітальний триплет 4T_2 спін-квартету. Однак для Dq/B спін-дублет орбітальний дублет 2E стає першим збудженим станом. Точка, в якій перетинаються рівні 4T_2 та 2E , є точкою, яка розрізняє слабкі та сильні корпуси кристалів. Іони Mn^{4+} завжди знаходяться у сильному кристалічному

полі. Експериментальний метод розрізнення випадків слабого/сильного кристалічного поля заснований на аналізі спектрів випромінювання: у випадках слабого кристалічного поля спектр випромінювання складається з широкої смуги дозволеного переходу спіном ${}^4T_2 - {}^4A_2$, тоді як спектри випромінювання випадки поля з сильним кристалом виглядають як різкий пік, що виникає внаслідок забороненого переходу обертянням ${}^2E - {}^4A_2$

Діаграми TS широко використовуються для аналізу оптичних спектрів іонів ТМ у кристалах. Електронні стани будь-якої конфігурації d^n є парними, і через це переходи між цими станами заборонені в наближенні електричного диполя. Це правило можна дещо змінити за допомогою домішування станів протилежних паритетів. Крім того, правило вибору спіна забороняє електронам переходи між станами з різними спінами, оскільки спін-орбітальний зв'язок змішує стан спін-квартету і спіна-дублету. Як результат, заборонені спін-переходи з'являються в спектрах з низькою інтенсивністю, тоді як переходи між станами з однаковим обертянням набагато сильніші. Використовуючи цю інформацію, з Рисунка 1.10 легко побачити, що в цьому випадку три спектри повинні домінувати над спектрами поглинання (вони перераховані в порядку збільшення енергії або зменшення довжини хвилі): ${}^4A_2 - {}^4T_2$ (енергія якого становить $10Dq$), ${}^4A_2 - {}^4T_1({}^4F)$ і ${}^4A_2 - {}^4T_1({}^4P)$. Стани 4T_2 , ${}^4T_1({}^4F)$ і ${}^4T_1({}^4P)$ сильно залежать від Dq , що пояснює експериментальний факт, чому ці дозволені спіні-переходи дуже широкі з повною шириною на половині максимуму в кілька тисяч см^{-1} .

Чітко з'ясовано, що іон Mn^{2+} має п'ять d-електронів у своїй незаповненій тривимірній-оболонці із зовнішньою електронною структурою $3d^5$. Відповідно до діаграми Mn^{2+} Танабе – Сугано, на викиди Mn^{2+} легко впливати координаційне середовище. Зазвичай більшість замінів іонів Mn^{2+} відбувається у двох видах кристалічного поля: октаедрі та тетраедрі; в обох середовищах відбувається спіновий заборонений d – d перехід (${}^4T_1 - {}^6A_1$) Mn^{2+} . Як правило, напруженість кристалічного поля в октаедрі набагато сильніша, ніж у тетраедра, що забезпечує більшу енергію розщеплення збудженого стану на

орбіталях і меншу енергію випромінювання Mn^{2+} в октаедричному кристалічному полі. Отже, в октаедрично координованих іонах Mn^{2+} зазвичай спостерігається помаранчево-червоне випромінювання, тоді як іони Mn^{2+} у тетраедричній координації дають зелене випромінювання.

Зазвичай фотолюмінесцентне збудження (PLE) іонів Mn^{2+} знаходиться в діапазоні 400–520 нм, демонструючи ряд слабких смуг поглинання, що є очевидним недоліком іонів Mn^{2+} для їх застосування в лазерах, флуоресцентних лампах, ЕЛТ та WLED

За останні кілька років екологічно чисті люмінофори на основі Mn^{2+} , приготовлені в м'яких умовах, привернули велику увагу завдяки своєму спектрально широкому випромінюванню, яке охоплює кілька кольорів в діапазоні від зеленого до червоного. Така різноманітність кольорів зумовлена різною напруженістю кристалічного поля, що застосовується до іонів Mn^{2+} , присутніх у різних матеріалах-хостах. Як правило, традиційна високотемпературна твердотільна реакція є найпопулярнішим та найсприятливішим способом виготовлення люмінофорів, легованих Mn^{2+} .

Для отримання високоефективного червоного люмінофора, що випромінює Mn^{4+} , склад матеріалу-господаря та попередника Mn^{4+} повинен відповідати деяким суворим критеріям. По-перше, загальновідомо, що Mn^{4+} чутливий до навколишнього середовища і може легко окислюватися до Mn^{7+} або відновлюватися до Mn^{2+} . У той же час марганець завжди існує у стабільній формі MnO_2 , а його вільний стан Mn^{4+} контролюється з труднощами. По-друге, що стосується відповідних господарів, то в даний час найпопулярнішими господарями є оксидні та фторидні комплекси з Ti^{4+} , Ge^{4+} та Al^{3+} , розташовані в центрі октаедричних ділянок. Оксидні господарі виявляють сильнішу ковалентність та слабшу поляризацію, ніж фториди. Через різницю в їх фізико-хімічних властивостях, в даний час способи приготування червоних люмінофорів, легованих Mn^{4+} , можна розділити на дві категорії: волого-хімічний шлях для фторидів та високотемпературна твердотільна реакція на оксиди.

У програмах для рс-WLED люмінофори поглинають синє або NUV світло, генероване синім або NUV світлодіодними чіпами, для отримання білого світла. Тому, в залежності від типу напівпровідникового чіпа, для побудови рс-WLED використовуються дві основні стратегії. Перший шлях передбачає злиття однофазного білого світла, що випромінює фосфор і силіконову смолу, на світлодіодному чіпі NUV (380–420 нм), з якого червоне, зелене та синє (RGB) випромінювання виробляють біле світло шляхом змішування. Цей метод дозволяє уникнути ефекту реабсорбції серед різних люмінофорів, покращує ефективність люмінесценції та індекс кольоропередачі WLED, і, таким чином, був широко досліджений та розроблений.

Друга стратегія - покриття жовто- та червоновипромінюючих люмінофорів високоефективними GaN/InGaN Сині світлодіодні чіпи (420–480 нм) (Рисунок 1.11). Зазвичай згадується люмінофор, що випромінює жовтий колір; завжди вважається, що це комерційний YAG: Ce, який і сьогодні широко використовується. Відповідно до вищезазначених стратегій, Mn^{2+} із збудженням NUV та випромінюванням від зеленого до червоного, а також Mn^{4+} із поглинанням синього та червоним випромінюванням використовуються для генерування теплого білого світла від пристроїв з рс-WLED.

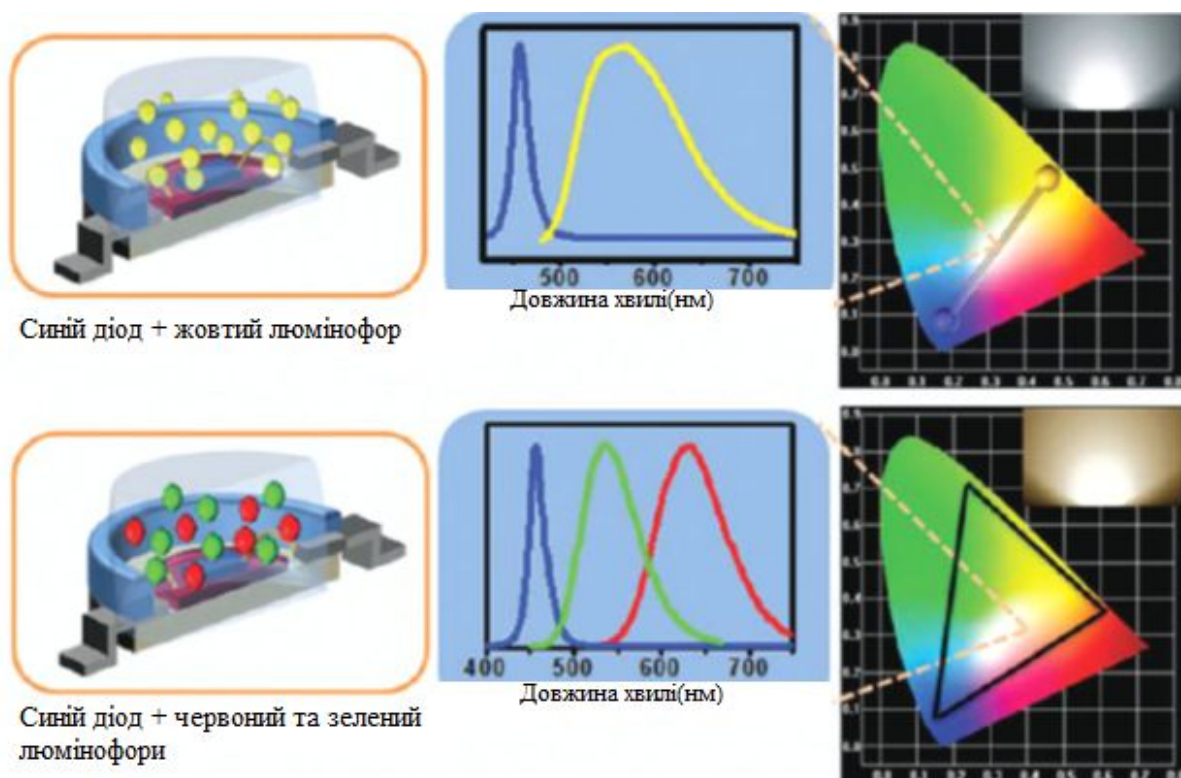


Рисунок 1.11 - Сині діоди на базі InGaN.[14]

Характеристики електронних орбіталей $3d^5 4s^2$ викликають дедалі більший науковий інтерес до просування оксидних та фторидних люмінофорів, активованих марганцем з різними ступенями окиснення, як правило, Mn^{2+} та Mn^{4+} , для освітлення WLED. Перехід електронів від 4T_1 до 6A_1 , що забезпечує люмінесценцію іонів Mn^{2+} , розташованих в різних кристалічних полях, можна регулювати таким чином, щоб отримати кольори люмінесценції в діапазоні від зеленого до насиченого червоного. Наприклад, Mn^{2+} показує зелене випромінювання в тетраедричному кристалічному полі, тоді як він випромінює помаранчевий до червоного в октаедричному середовищі.

Випромінювання Mn^{2+} може бути налаштоване від червоного до темно-червоного і навіть до спектральної області NIR. Ця властивість досі широко не

використовується в люмінофорних застосуваннях. Іони Mn^{4+} в октаедричних хостах поглинають синє світло ($A_{2g} - {}^4T_{2g}$), що генерується з мікросхеми GaN / InGaN, і випромінюють ідеальне червоне світло (${}^2E_g - {}^4A_{2g}$), що є необхідним доповненням для збалансування мікросхеми “GaN + YAG:Ce” (система) для теплого світла, покращуючи показник кольоропередачі та корельовані рівні кольорової температури. Незважаючи на швидкий прогрес у підготовці червоних люмінофорів, легованих Mn^{4+} , такі дослідницькі завдання, як зміщення синього випромінювання та червоних спектральних компонентів з насиченого червоного на червоний, та підвищення ефективності збудження оксидних люмінофорів, пошук чудових матриць для заміщення їх ділянок для Mn^{4+} та підвищення термостійкості та стійкості до вологи для фторидних люмінофорів все ще чекають на впровадження.

Висновки до розділу I

1. Було розглянуто кристалічні структури трьох основних фаз титанатів магнію: Mg_2TiO_4 , MgTiO_3 та MgTi_2O_5 .
2. Були розглянуті властивості титанатів магнію легованих магранцем.
3. Була вивчена доцільність використання різних напівпровідникових матеріалів в якості перспективного фотокаталізатора для розкладання забруднювачів навколишнього середовища в видимому світлі.
4. Було розглянуто методи синтезу титанатів магнію, а зокрема, метод високотемпературної твердотільної реакції та метод золь-гель.

РОЗДІЛ II ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

2.1 Основні поняття, види, класифікація люмінесценції.

Люмінесценція як фізичне явище широко відоме, завдяки її багаточисленним і важливим технічним використанням. Світіння екранів телевізорів і радіолокаторів, осцилографів і електронних мікроскопів, рентгенівських екранів і люмінесцентних ламп — все це є прикладами люмінесценції. Люмінесценція (з латинської *lumen* — світло та *escent* — суфікс, означаючий слабку дію) — це нерівноважне випромінювання, що представляє собою надлишок енергії над тепловим випромінюванням тіла, і яке триває протягом часу, що значно перевищує період світлових коливань. Перша частина визначення відрізняє люмінесценцію від теплового рівноважного випромінювання і показує, що поняття люмінесценції використовується тільки до сукупності атомів (молекул), які знаходяться в нерівноважному стані. Друга частина визначення (ознака тривалості) була виведена С. І. Вавіловим [15]. Щоб відділити люмінесценцію від різних видів розсіювання світла, відбиття світла, параметричного перетворювання світла (явища нелінійної оптики), гальмівного випромінювання і випромінювання Черенкова–Вавілова. Від різних видів розсіювання люмінесценція відрізняється тим, що при люмінесценції між поглинанням і випромінюванням відбувається проміжні процеси, тривалість яких більше періоду світлової хвилі. В результаті цього при люмінесценції втрачається кореляція між фазами коливань поглинаючого і випромінюючого світла, тобто випромінювання є некогерентним.

Люмінесценцію часто називають холодним світінням, щоб підкреслити її відмінність від теплового випромінювання нагрітих тіл. Як відомо, в усіх випадках випромінювання кванта світла (фотона) є результатом переходу електрона з одного енергетичного рівня на другий, більш низький. Теплове світіння – це процес, який виникає при рівноважному розподілі електронів за рівнями енергії. В такому випадку світіння досягає необхідної для спостереження інтенсивності тільки при відносно високій температурі, коли тепла енергія достатня для перекидання великого числа електронів на енергетичні рівні, розташовані на висоті 1,6–3,1 еВ над основним рівнем, що відповідає енергії квантів видимої області спектра. Але світіння можна викликати і при значно нижчих температурах, якщо тим чи іншим способом збільшити кількість електронів на верхніх рівнях так, щоб воно перевищило рівноважну кількість, тобто перевести систему в нерівноважний збуджений стан. Це і відбувається при люмінесценції, коли система збуджується, наприклад, під дією ультрафіолетового, катодного або рентгенівського випромінювання. Таким чином, на відміну від теплового випромінювання люмінесценція представляє собою нерівноважний процес.

Люмінесценція може бути розбита на три види: спонтанну, метастабільну і рекомбінаційну. У перших двох випадках при збудженні центри люмінесценції переходять в збуджений стан, - випромінювання супроводжується переходом зі збудженого в початковий стан. Якщо при цьому ймовірність релаксації збудженого стану не залежить від температури, то спостерігається спонтанна люмінесценція, якщо залежить - метастабільна. У третьому випадку при порушенні відбувається іонізація центрів люмінесценції. Відірваний від центру електрон в процесі збудження може захоплюватися пастками. Випромінювання виникає в результаті подальшої рекомбінації вільних електронів іонізованими центрами світіння. Такий поділ люмінесценції правильно відображає процеси, що відбуваються при порушенні безпосередньо центрів світіння. енергія збудження може поглинатися в кристаллофосфоров не центр світіння, а основний ґратами і

потім передаватися центрам світіння. Надалі будуть обговорені механізми передачі енергії від основної речовини до центрів люмінесценції. У кристаллофосфоров найчастіше здійснюються рекомбінаційний і спонтанний процеси. Раннє світіння, що спостерігається під час збудження, називали флуоресценцією, а після порушення - фосфоресценції, що не є науково обгрунтованим. Більш строго під флуоресценцією слід розуміти спонтанне випромінювання. Випромінювання, що відбувається після перебування системи в проміжному (метастабільних) стані, перехід з якого здійснюється за рахунок теплової енергії тіла, називається фосфоресценцією.

За тривалістю світіння (τ) не завжди можна вирішити питання про те, чи є воно флуоресценцією. Якщо τ має порядок 10^{-8} с, то таке світіння буде називатися флуоресценцією, а якщо $\tau \geq 1$ с - фосфоресценції. Але при $\tau - 10^{-7} \dots 10^{-1}$ із заздалегідь не можна сказати про те, з яким видом світіння ми маємо справу. Для вирішення цього питання потрібно дослідити залежність від температури. Для фосфоресценції характерна сильна залежність τ від температури, яка визначається больцманівського множителем $\tau = \tau_0 \exp(-E / kT)$, де E - енергія, необхідна для звільнення електрона з метастабільного рівня або з електронної пастки.

Властивості оптичного випромінювання залежать перш за все від властивостей випромінюючого центру, а потім вже від способів його збудження. Однак в ряді випадків вид центру і середовища, в якому він знаходиться, особливо сприятливі для одних способів збудження і несприятливі для інших. Крім того, при практичному використанні люмінесценції різні методи збудження відкривають специфічні, притаманні тільки їм можливості.

Люмінесценція класифікується за типом збудження, часовими характеристиками світіння, а також за механізмом елементарних процесів (Рисунок 2.1). Залежно від способів збудження люмінесценцію ділять на кілька видів:

Фотолюмінісценція - світіння, що виникає під дією світлових променів оптичного діапазону частот - ультрафіолетових і видимих;

Рентгенолюмінесценція - світіння, що виникає в речовинах, опромінюються рентгенівськими променями;

Катодолюмінесценція - світіння, яке викликається швидкорухомих електронами, які отримали високі енергії під дією електричного поля;

Електролюмінесценція - світіння, що виникає під дією прикладеного до люмінесцентному речовини електричного поля;

Радіолюмінесценція - світіння люмінесцентних речовин під дією швидких частинок - продуктів радіоактивного розпаду (α ; β ; γ - променів), ядерних частинок і осколків, а також космічної радіації.

Спалахи світіння, що виникають при впливі окремих частинок на люмінесцентне речовина, називаються сцинтиляції. Люмінесценція деяких речовин, що виникає при терті, називається триболюмінесценцією, а при роздавлюванні кристалів - кристалолюмінесценцією. Світіння продуктів хімічних реакцій, що виникає в тих випадках, коли один з компонентів реакції виявляється в збудженому стані, називається хемілюмінесценції. Одним з видів цього світіння, виникають у різних живих організмів, є біолюмінесценція. При проходженні ультразвукових хвиль через деякі речовини спостерігається сонолюмінесценція. За тривалістю світіння розрізняють флуоресценцію (швидко загасаючу люмінесценцію з $t = 10^{-7}$ - 10^{-10} с) і фосфоресценцію (тривалу люмінесценцію з $t = 10^{-6}$ - 10^{-1} с). Цей поділ досить умовний, оскільки не можна вказати чітко визначеної часової межі.

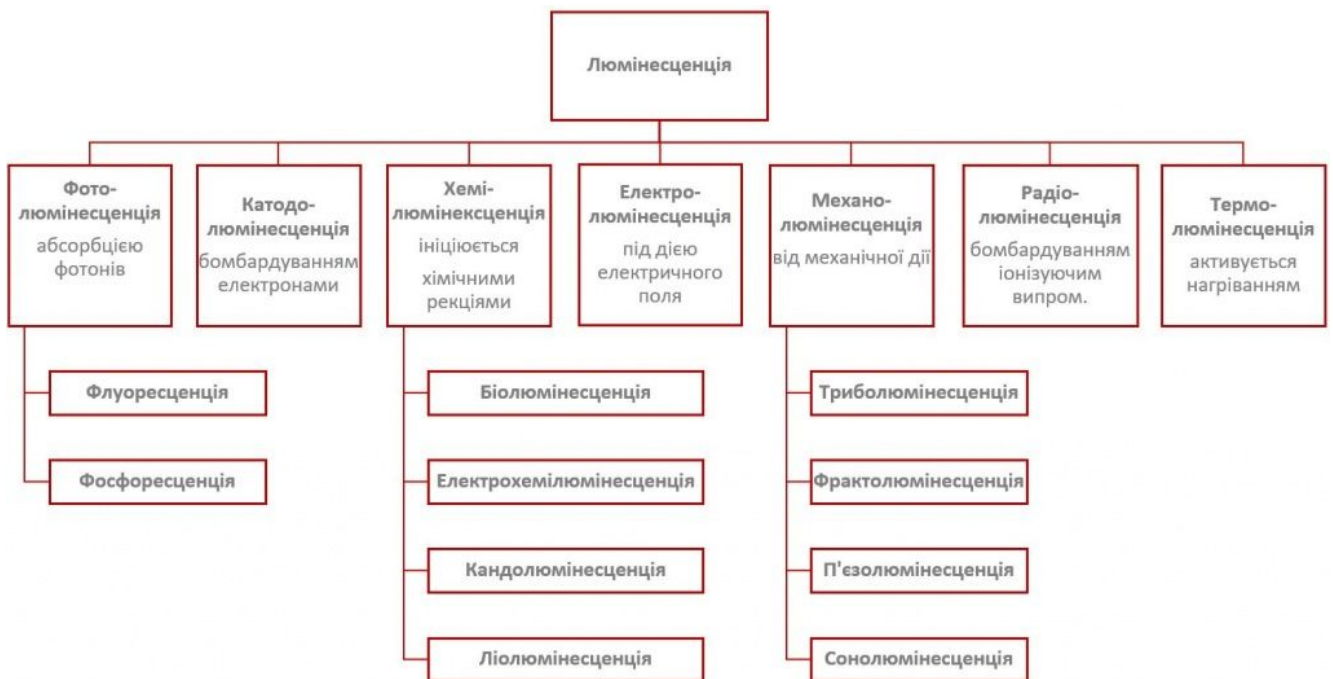


Рисунок 2.1 - Типи люмінесценції та джерела їх енергії [16].

При фотолюмінесценції, що збуджується фотонами з енергією $h\nu < 2\Delta E$, квантовий вихід може бути близький одиниці, в той час як при рентгенолюмінесценції він зазвичай досягає значень сотень і тисяч (відбувається фотонне множення, при якому поглинання одного рентгівівського кванта супроводжується народженням кількох квантів менших енергій). Квантовий вихід люмінесценції кращих лампових люмінофорів для ламп денного світла дорівнює 90%, тому і ККД таких джерел світла істотно вище, ніж у звичайних ламп розжарювання, ККД яких не більше 3-4%.

Фотолюмінісценція широко використовується в техніці. Так, серед полікристалічних люмінофорів, що випускаються промисловістю в усьому світі, Фотолюмінофори становлять найбільшу частку (до 90%). Це пов'язано з тим, що 10% усієї вироблюваної в світі електроенергії йде на цілі освітлення; застосування фотолюмінофорів, використовуваних в люмінесцентних лампах,

дозволяє найбільш економно витратити цю енергію. Люмінесцентна лампа є газорозрядним приладом, в якому електрони, що вилітають з нагрітого катода і прискорювані електричним полем, стикаються з атомами газу, що заповнює лампу (як правило, парами ртуті з невеликими добавками інертних газів), і збуджують їх. При поверненні цих атомів в основний стан виникає випромінювання, яке належить, в основному до ультрафіолетової області спектра (довжини хвиль 184,9 нм і 253,7 нм).

Для перетворення цього випромінювання в видиме і використовується Фотолюмінофор, який наноситься на внутрішню поверхню скляної колби лампи. Серед найбільш поширених фотолюмінофорів слід зазначити галофосфат кальцію, активоване сурмою і марганцем. Вводячи різні домішки і змінюючи їх концентрацію, можна отримувати люмінофори різних типів і виготовляти лампи різної кольоровості, в тому числі лампи, спектр випромінювання яких близький до спектру сонячного світла.

2.2 Механізми люмінесценції.

Люмінесценція, збуджена оптичним випромінювання називається фотолюмінесценцією. Найважливішими характеристиками фотолюмінесценції твердого тіла є спектри поглинання, спектри випромінювання (фотолюмінесценції), спектри збудження люмінесценції, енергетичний і квантовий виходи світіння, кінетика загасання люмінесценції, а також ступінь лінійної поляризації люмінесценції.

Поглинання світла в речовині описується законом Бугера-Ламберта (2.1):

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) \cdot e^{-kn \cdot d} \quad (2.1)$$

де $\Phi_0(\nu)$ - потік плоскої світлової хвилі, що падає нормально на поверхню тіла з частотою ν ; $\Phi(\nu)$ - світловий потік після проходження ним шару речовини товщиною d . Величина kn називається коефіцієнтом поглинання світла частоти n і вимірюється в см^{-1} .

Спектром поглинання речовини називається залежність коефіцієнта поглинання kn від частоти, він характеризує яка поглинає здатність речовини по відношенню до світла різної частоти ν .

Енергетичний вихід люмінесценції визначається як відношення випромінювань енергії $W_{\text{випр}}$ до поглиненої в речовині енергії збудження $W_{\text{погл}}$ (2.1):

$$h_e = W_{\text{випр}} / W_{\text{погл}} \quad (2.2)$$

Квантовий вихід люмінесценції є відношення повного числа випромінених квантів люмінесценції $N_{\text{випр}}$ до числа поглинутих квантів збуджуючого випромінювання $N_{\text{погл}}$ (2.3):

$$h_{\text{KB}} = N_{\text{випр}} / N_{\text{погл}} \quad (2.3)$$

Інтенсивність люмінесценції визначається як енергія (або число квантів) люмінесценції, яка припадає на одиницю площі за одиницю часу. Функція розподілу інтенсивності люмінесценції по частотах $J(\nu)$ або по довжинах хвиль $J(\lambda)$, або по енергіях випромінюваних квантів $J(E)$ називається спектром люмінесценції. По осі ординат в спектрі люмінесценції зазвичай відкладаються відносні одиниці.

Спектр фотолюмінесценції може складатися з декількох вузьких ліній та широких смуг, енергетичне положення яких відповідає переходу електронів з різних збуджених рівнів центру свічення на основний рівень. Крім того, основний рівень (стан) також може бути розщеплений в кристалічному полі, тому в цьому випадку спектр люмінесценції буде лінійчатий. Такий спектр мають, наприклад, тривалентні іони рідкісноземельних елементів, а також іони чотирьохвалентного марганцю.

Спектри збудження люмінесценції представляють собою залежність інтенсивності люмінесценції від енергії квантів світла збудження при умові, що кількість квантів (відповідно енергія) падаючого на кристалофосфор світла, зберігається сталою при вимірах по всьому досліджуваному спектральному діапазоні. Спектром збудження люмінесценції називається функція (2.4).

$$B(\nu) = J_{\text{люм}}(\nu) / J_0(\nu) \quad (2.4)$$

де $J_{\text{люм}}(\nu)$ - інтенсивність люмінесценції, $J_0(\nu)$ - інтенсивність падаючого на фосфор збудливого світла з частотою ν .

Іншими словами, спектр збудження люмінесценції показує, фотонами яких енергій найбільш ефективно збуджується виділена смуга спектра люмінесценції. Таким чином, по спектрам збудження можна встановити процес перетворення поглинаючої енергії в люмінесценцію.

Фотолюмінесценція, як метод дослідження властивостей твердого тіла, дає можливість визначити інформацію про властивість різних зразків. Досліджуючи спектри монокристалів можна робити висновки про однорідність їх властивостей та придатність для подальшого використання (робочий елемент лазера). Люмінесцентний аналіз надає можливість визначати незначну кількість точкових дефектів в загальному матеріалі, визначати структурні і хімічні зміни, які виникають в зразках. В зв'язку з цим

цей метод добре підходить для дослідження та знаходження домішок в зразках, визначення характеристик, їх ролі у сполуці [17].

2.3 Спектри фотолюмінесценції

Фотолюмінесценція — свічення, що виникає під дією світлових променів оптичного діапазона частот — ультрафіолетових та видимих. Фотолюмінесценція є високочутливим, неруйнівним методом аналізу, який може надати інформацію про структуру, склад зразка, та оточуюче положення атомів.

Спектр збудження фотолюмінесценції показує, фотонами якої енергії найбільш ефективно збуджується виокремлена селективна смуга спектра фотолюмінесценції(рисунок 2.2).

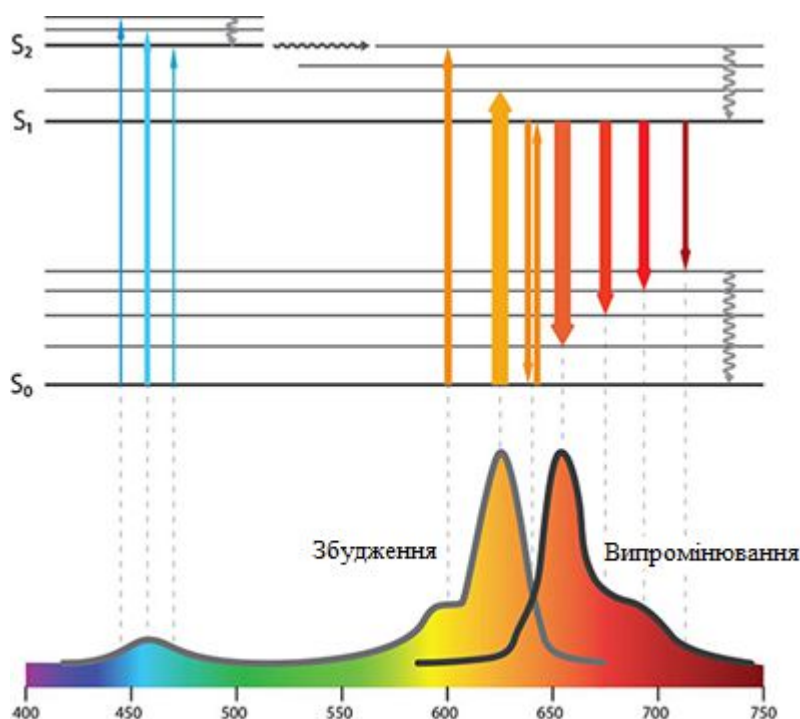


Рисунок 2.2 - Спектр збудження фотолюмінесценції [18].

Важливою характеристикою люмінесценції є спектральний склад випромінюваного світла (спектр люмінесценції), який найчастіше зображується у вигляді кривих залежності яскравості люмінесценції L від енергії квантів $h\nu$ (або довжини хвилі λ). Типовий спектр люмінесценції, що відображає основні електронні переходи, зображені на Рисунку 2.3, показаний на Рисунку 2.4. Він залежить від типу люмінофора, інтенсивності та довжини хвилі збуджуючого випромінювання, від температури і ряду інших причин. При цьому форма смуги або лінії випромінювання може визначатися цілим рядом факторів, наприклад, розширенням енергетичних рівнів центру за рахунок їх розщеплення під дією внутрікристалічних полів, часом життя системи в збудженому стані, на яке істотно впливає характер взаємодії центрів свічення з коливаннями кристалічної решітки і т.д. В реальній ситуації часто реєструється сумарна смуга люмінесценції, що відповідає набору ліній багатофононних випромінювання або накладення окремих смуг досліджуваного спектра.

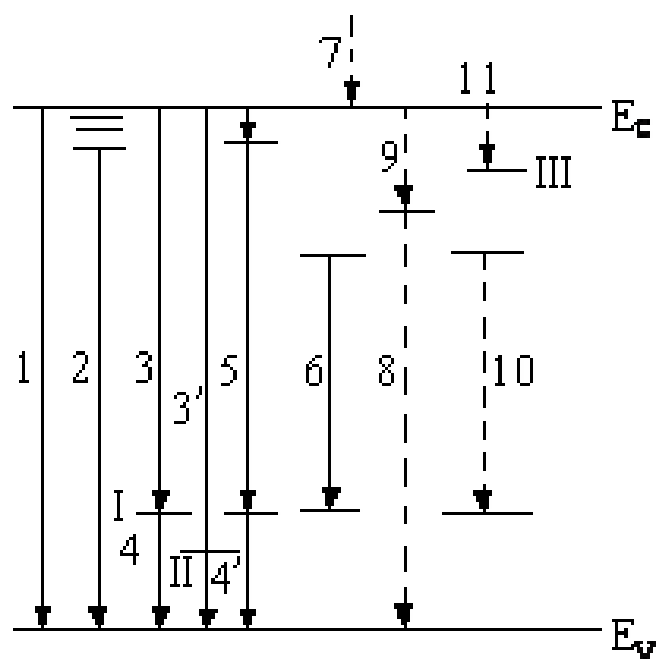


Рисунок 2.3 - Електронні переходи, що супроводжуються виділенням енергії [18].

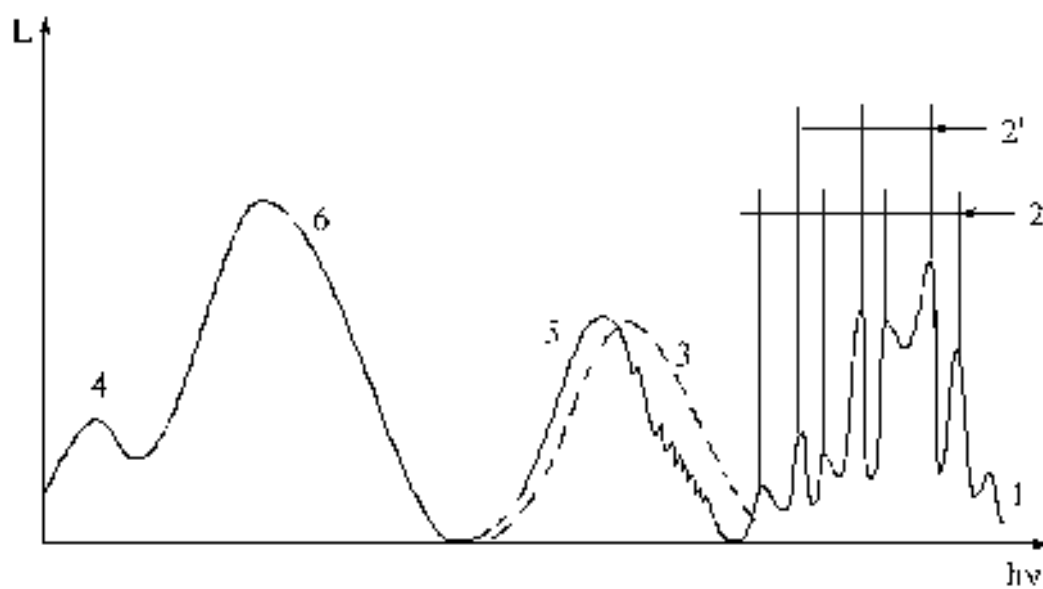


Рисунок 2.4 - Типовий спектр люмінесценції напівпровідникового кристалу [18].

Основні властивості люмінесценції твердих тіл розглянемо далі на прикладі фотолюмінесценції, яка з точки зору збудження є найбільш простим видом люмінесценції.

Згідно з правилом Стокса максимум в спектрі люмінесценції зміщений, по відношенню до відповідного максимуму в спектрі поглинання, в сторону довгих хвиль як зображено, наприклад, на Рисунку 2.5. Ця обставина пояснюється наявністю так званих "стоксових" втрат, так як частина поглинається люмінофором енергії розсіюється в кристалічній решітці, переходячи в тепло. У деяких випадках при взаємодії падаючих квантів світла зі збудженими атомами речовини енергія кванта додається до вже наявної енергії збудження. Тоді в невеликій області спектра випромінювання може реєструватися люмінесценція більш короткохвильова, ніж довжина хвилі падаючого випромінювання, так звана антистоксова люмінесценція.

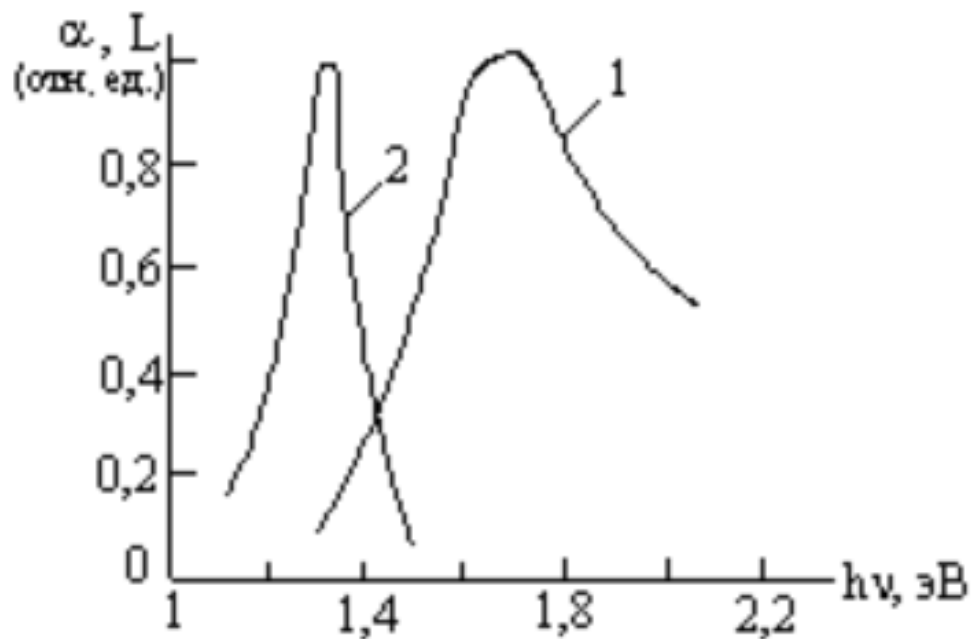


Рисунок 2.5 - Спектри поглинання. 1- люмінесценція, 2- з участю глибокого рівня домішки кисню в фосфіді галію [18].

Розглянемо приклади спектрів фотолюмінесценції в плівках.

Спектри фотолюмінесценції невідпалених плівок не демонструють фотолюмінесценцію при ультрафіолетовому або синьому збудженні. В свою чергу, всі відпалені плівки демонструють червону фотолюмінесценцію. У спектрах фотолюмінесценції виявлено два набори смуг з максимумами поблизу 660 і 710 нм. Смуга при 710 нм присутня у всіх спектрах. Смуга при 660 нм з'являється у плівках, відпалених при 1100 °С, і збільшується за інтенсивністю у плівках, відпалених при 1200 °С. Зміни інтенсивності смуг при 710 нм корелюють зі зміною концентрації фази MgTiO_3 , тоді як інтенсивність ФЛ при 660 нм добре узгоджується зі зміною концентрації фази Mg_2TiO_4 .

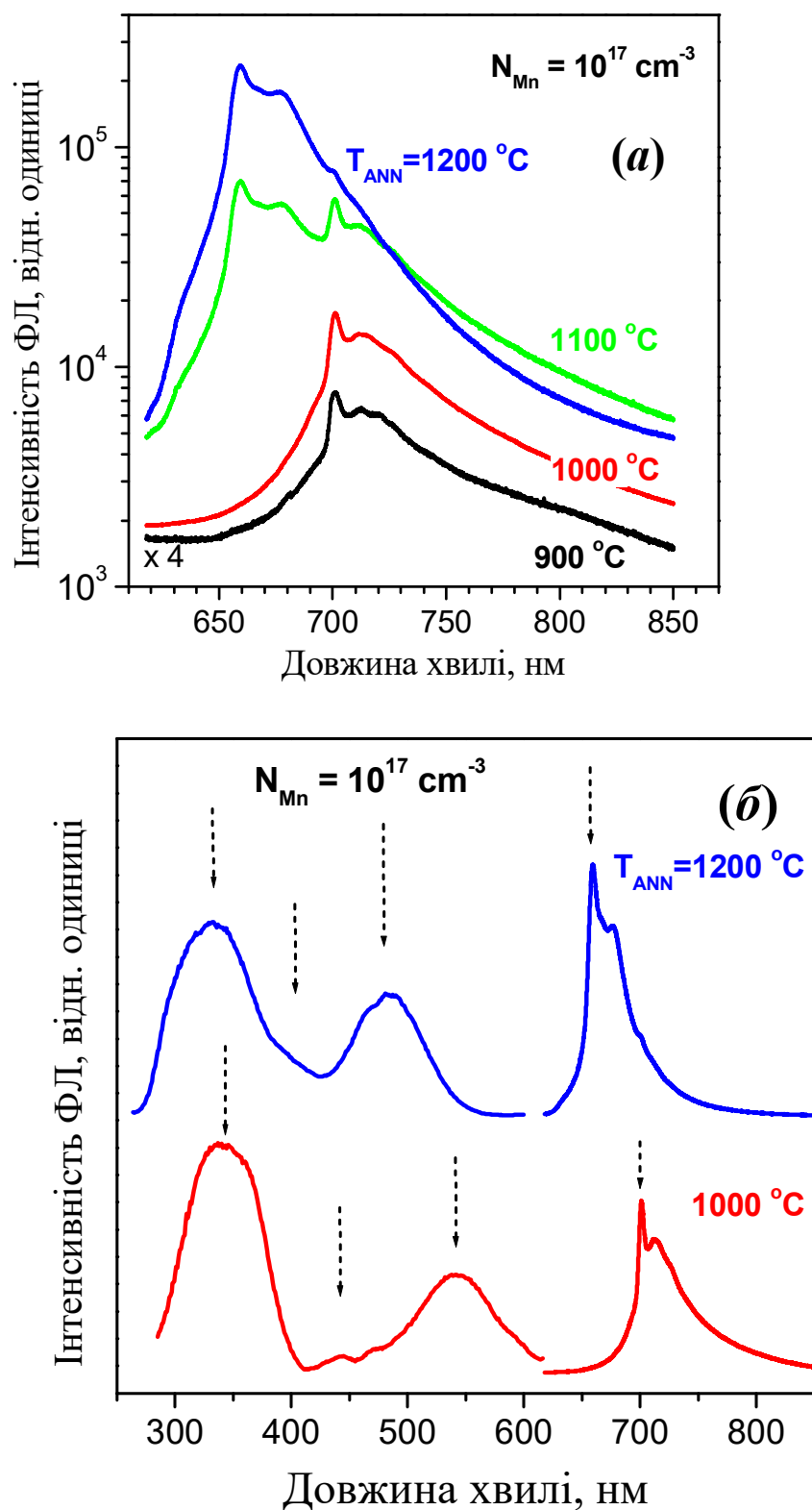


Рисунок 2.6 - Спектри фотолюмінесценції (а) та збудження фотолюмінесценції плівок MgO-TiO_2 , легованих марганцем концентрацією 10^{17} cm^{-3} і відпалених при різних температурах(б).

Форма спектрів фотолюмінесценції характерна для переходів в іонах Mn^{4+} , що спостерігаються іншими авторами в титанатах магнію, легованих Mn, і синтезованих різними способами [18,19]. Спектри збудження смуг фотолюмінесценції, зображені на Рисунку 3.1. Кожен спектр збудження містить дві широкі інтенсивні смуги, одна в ультрафіолетовому, а інші в синьо-зеленій областях спектру, а також одну слабку смугу між цими двома. Максимуми смуг збудження фотолюмінесценції при 710 нм зсунуті в довгохвильову область спектру, у порівнянні з максимумами смуг збудження люмінесценції при 660 нм, а саме: 335, 440 і 542 нм, та 328, 410 та 490 нм, відповідно. Фотолюмінесценція може бути приписана ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ спин-забороненому переходу в іоні Mn^{4+} , а смуги збудження фотолюмінесценції ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_1$ і ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ переходам в іонах Mn^{4+} у фазах MgTiO_3 і Mg_2TiO_4 .

При введенні в кристалічну ґратку іона Mn^{4+} виникає сильне кристалічне поле через його високий ефективний позитивний заряд. Сила кристалічного поля залежить від розташування домішкового іону, зокрема, від відстані $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}$ зв'язку, сила збільшується із зменшенням довжини зв'язку [20]. В ідеальному октаедричному оточенні кристалу залежність рівнів енергії Mn^{4+} від сили кристалічного поля може бути добре проілюстрована енергетичною діаграмою Танабе-Сугано.

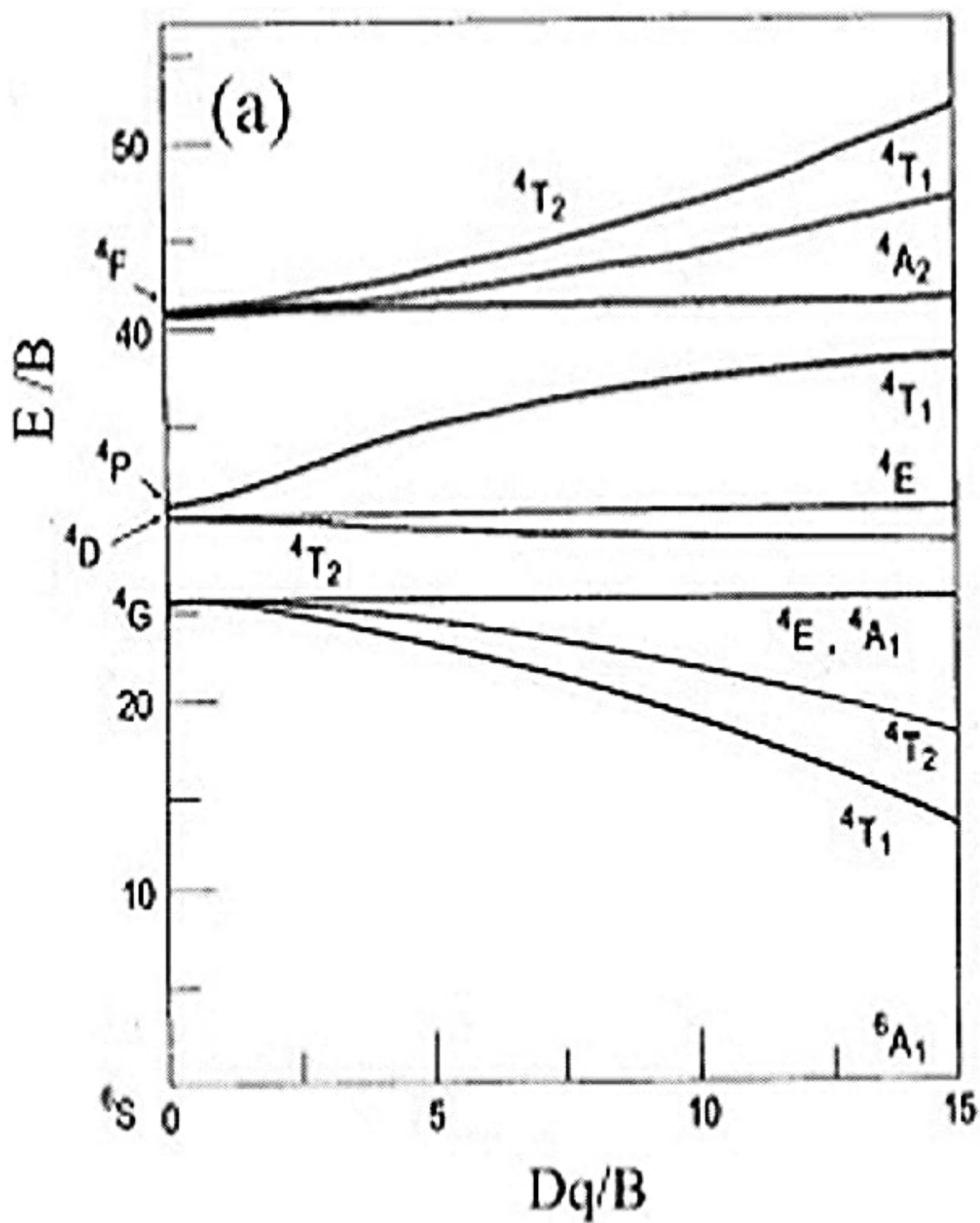


Рисунок 2.7 - Схема Танабе-Сугано для (а) Mn^{2+} іону з d^5 електронною конфігурацією в октаедричній симетрії [21].

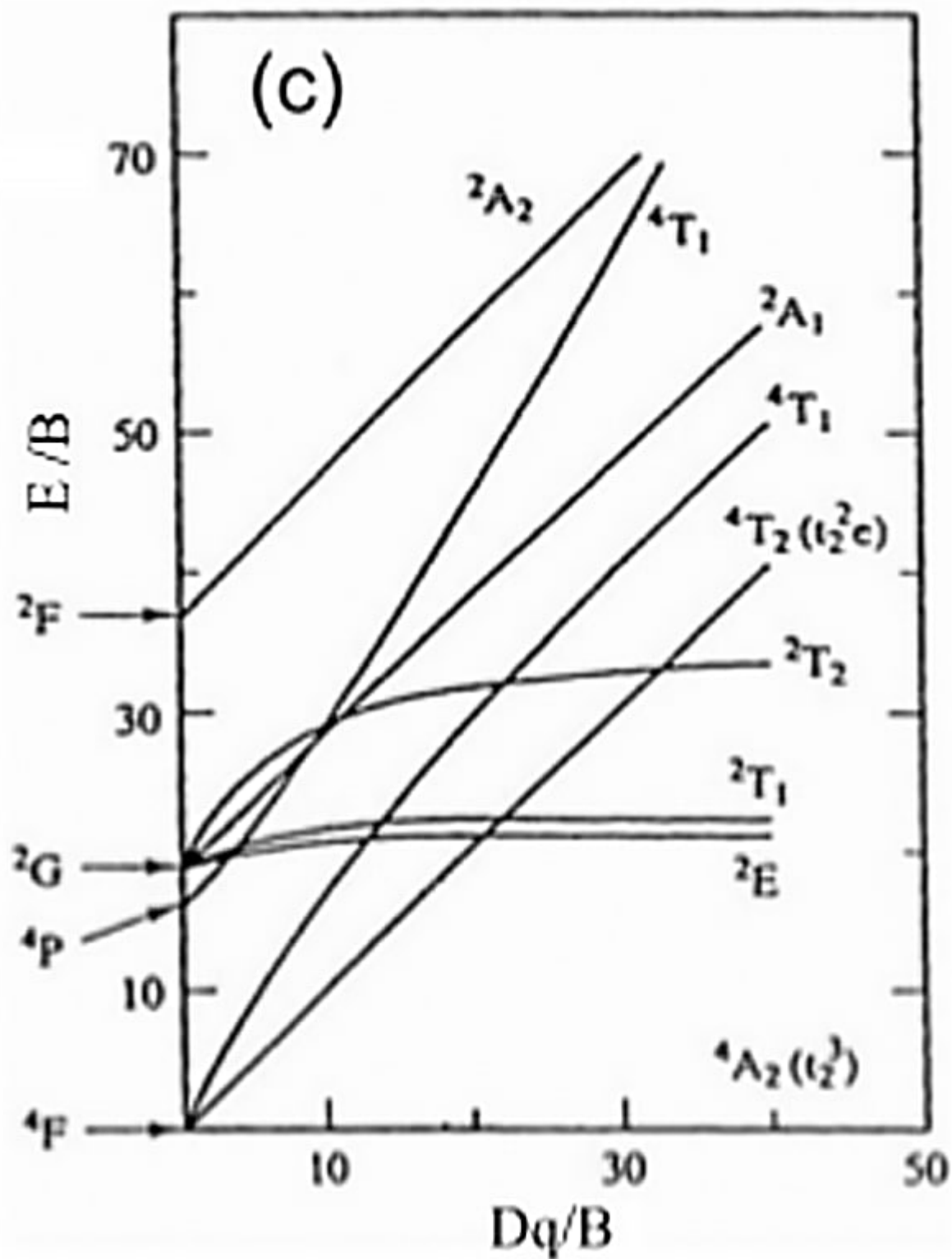


Рисунок 2.9 - Схема Танабе-Сугано для (с) Mn^{4+} іону з d^3 електронною конфігурацією в октаедричній симетрії [21].

Сила локального кристалічного поля Dq може бути визначена за середньою енергією (20408 см^{-1}) переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ відповідно до рівняння 2.1:

$$Dq = \frac{E({}^4T_{2g} - {}^4A_{2g})}{10} \quad (2.1)$$

На основі максимальної різниці енергії (10079 см^{-1}) між переходами ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ та ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, параметр B можна оцінити з виразу:

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2-10x} \quad (2.2)$$

де параметр x визначається як:

$$x = \frac{E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}) - E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})}{Dq} \quad (2.3)$$

Відповідно до енергії піку ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ (24390 см^{-1}), отриманої зі спектру випромінювання, параметр C може бути розрахований за допомогою виразу:

$$E({}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g})/B = 3.05C/B + 7.9 - 1.8B/Dq \quad (2.4)$$

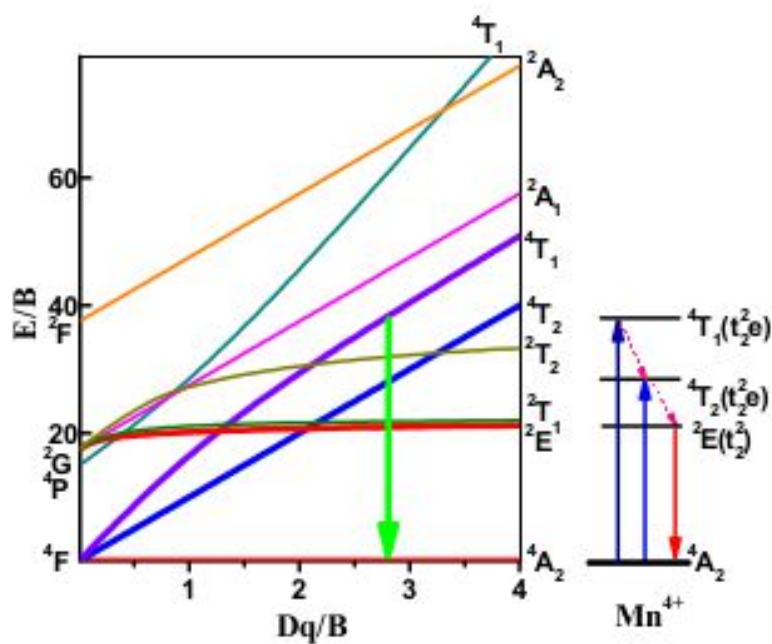


Рисунок 2.10 - Танабе-Сугано діаграма енергетичного рівня Mn^{4+}

Таблиця 2.1 - Типи оптичних переходів

Тип оптичного переходу	Mg_2TiO_4 , нм	Mg_2TiO_4 , см^{-1}	MgTiO_3 , нм	MgTiO_3 , см^{-1}
${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$	328	30487	335	29850
${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_1$	410	24390	440	22727
${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$	490	20408	542	18450

Таблиця 2.2 - Оптичні переходи для Mg_2TiO_4 та MgTiO_3

	Dq	x	B	C
Mg_2TiO_4	2040.8	4.9	1096.8	5503.7
MgTiO_3	1845	6.2	1609.9	4110.6

Висновки до розділу II

1. Розглянуто явище люмінесценції, історію його виникнення, фізичний зміст, класифікація та види.
2. Розглянуто характеристики фотолюмінесценції: спектри поглинання, спектри випромінювання (фотолюмінесценції), спектри збудження люмінесценції, енергетичний і квантовий виходи світіння, кінетика загасання люмінесценції, а також ступінь лінійної поляризації люмінесценції.
3. Розглянуто закон Бугера-Ламберта яким описується поглинання світла в речовині.

РОЗДІЛ III ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ

3.1 Техніка експерименту

Спектри ФЛ та збудження ФЛ вимірювались у Лабораторії багатофункціональних композитних матеріалів Відділу фізики і технології напівпровідникових структур та сенсорних систем Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Для дослідження люмінесцентних та оптичних властивостей використовувалась установка, схематичне зображення якої наведено на Рисунку 3.1. Для збудження ФЛ використовувалась ксенонова лампа, світло якої розкладалося за допомогою монохроматора МДР-12, оснащеного дифракційною ґраткою (1200 штрихів/мм), та лазерними діодами з довжиною хвилі випромінювання 410 або 514 нм. Світло люмінесценції модулювалося з частотою 410 Гц, розкладалося в спектр за допомогою ґраткового монохроматора МДР-23 і реєструвалося фотопомножувачем ФЕУ-79 з підсилювачем Lock-In. З Lock-In підсилювача сигнал надходив на комп'ютер та записувався за допомогою спеціальної програми.

Спектри збудження ФЛ (ЗФЛ) приводилися до однакового числа квантів збуджуючого світла. Для цього зареєстрований спектр ЗФЛ ділився на спектр лампи, виміряний градуйованим германієвим фоторезистором. Спектр ФЛ ділився на спектр чутливості фотопомножувача.

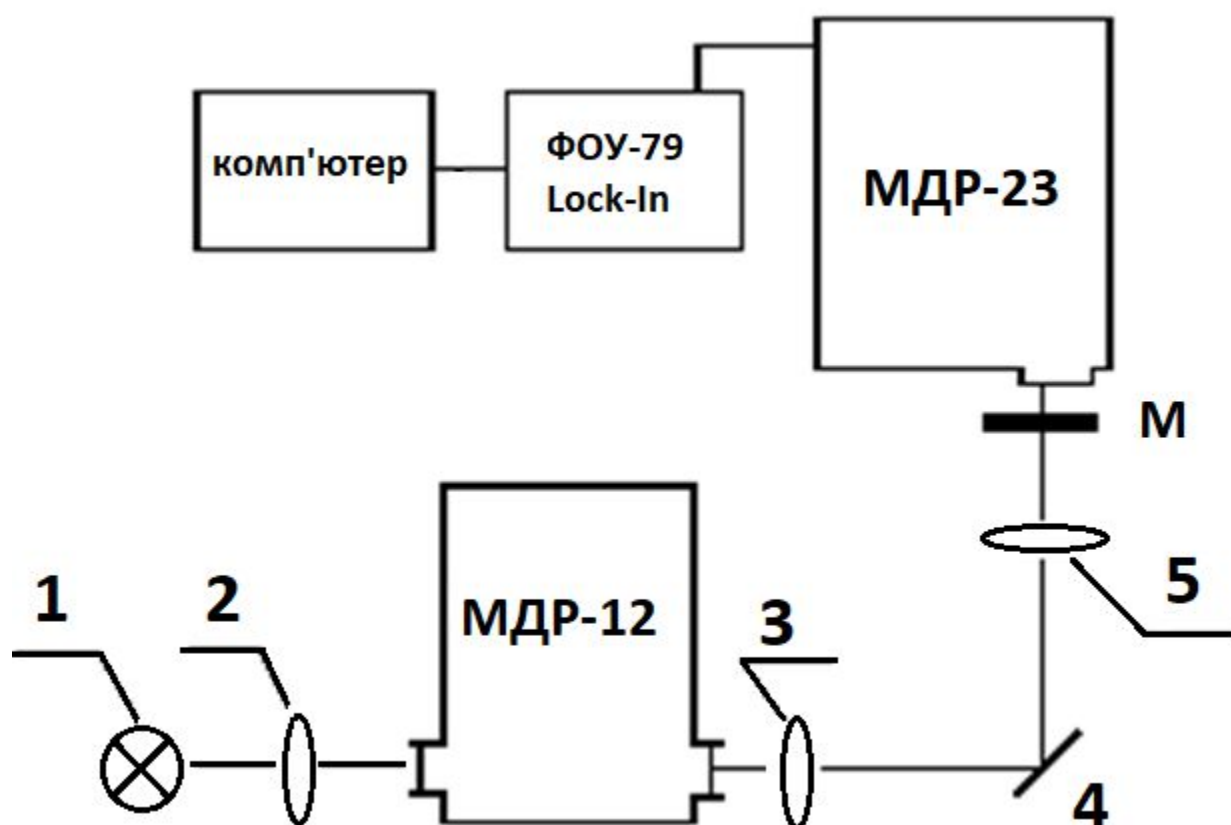


Рисунок 3.1 - Схема установки для вимірювання спектрів фотолюмінесценції у видимій області та спектрів збудження люмінесценції; 1 - ксенонова лампа ДКСШ-150, 2, 3, 5 - кварцеві лінзи, 4 - зразок, 6 - фотодіод, М - модулятор.

На рисунку 3.2 фото працюючої установки.

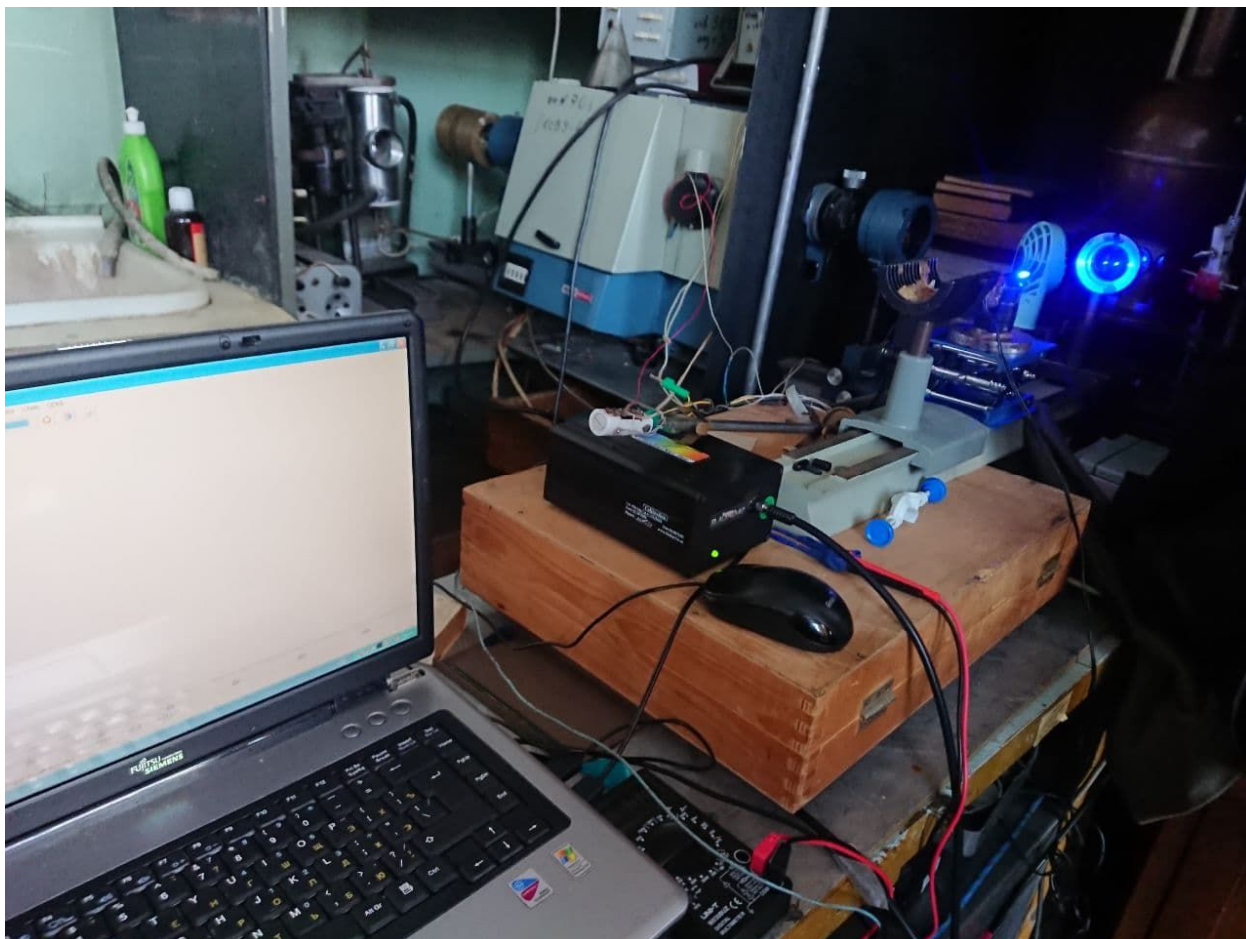


Рисунок 3.2 - Фото працюючої установки.

3.2. Обробка експериментальних даних у програмі Fityk

У даній роботі спектри ФЛ апроксимувались за допомогою безкоштовної програми Fityk 0.9.8 [22, 23]. Основне призначення програми Fityk – це апроксимація спектрів пікоподібними функціями. Важливими можливостями програми Fityk є можливість застосування трьох методів найменших квадратів (алгоритм Левенберга-Марквардта, метод Нелдера-

Мида, генетичний алгоритм), приблизно 20 вбудованих функцій, маніпулювання з даними, обробка серій наборів даних.

Нижче наведено алгоритм обробки спектрів ФЛ та збудження ФЛ, використаний у даній роботі.

1. Завантажити експериментальні дані у ASCII форматі Data → Load File
2. Перейти до режиму коригування фонові лінії GUI → Baseline Handling. Задати точки для побудови фонові лінії.
3. Відняти фонову лінію GUI → Baseline Handling → Subtract Baseline
4. Перейти до режиму нормального режиму F1.
5. Обрати потрібну функцію для моделювання компонентів спектра Fit → Method.
6. Натиснути на кнопку у верхньому меню auto-add і додати потрібну кількість компонентів для моделювання спектра.
7. Почати процедуру моделювання, натиснувши на кнопку Start fitting. У разі незадовільного результату моделювання потрібно додати чи видалити компоненти моделювання та провести процедуру моделювання ще раз.

На Рисунку 3.3 показано приклад моделювання спектра збудження ФЛ у програмному середовищі Fityk. Видно, що можна отримати повну інформацію про кожен с компонентів спектра, а саме: інтенсивність, інтегральну інтенсивність, положення піка, ширину піка. Після моделювання дані моделювання легко можна зберегти для наступної обробки у середовищі Originro.

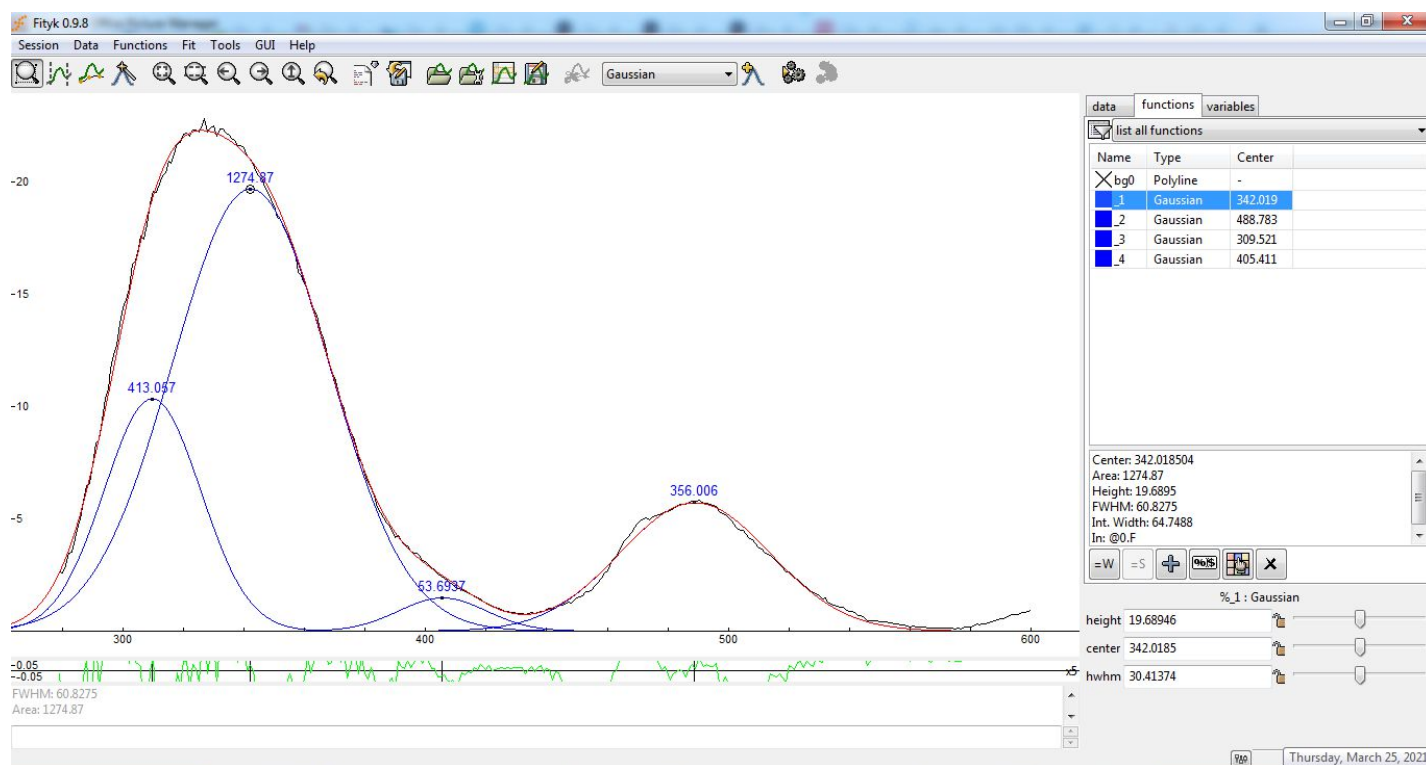


Рисунок 3.3 - Приклад моделювання спектра збудження ФЛ у програмі Fityk.

3.3 Досліджувані зразки

Для одержання ортотитанату магнію порошки MgO (чистота 99%) та TiO₂ (суміш фаз рутилу та анатазу) змішується у молярному співвідношенні 2:1, що, враховуючи молярні маси MgO та TiO₂, які становлять 40.30 г/моль та 79.87 г/моль, відповідно, відповідало ваговому співвідношенню 1:1 (наприклад, 1,5 г MgO та 1,5 г TiO₂).

Для одержання метатитанату магнію порошки MgO та TiO₂, змішувались у молярному співвідношенні 1:1, що відповідало ваговому

співвідношенню 1:2. Окремі партії зразків виготовлялась з надлишком MgO у шихті, а саме: (1) у випадку Mg_2TiO_4 при ваговому співвідношенні MgO до TiO_2 як 1.5:1 і 3:1; (2) у випадку MgTiO_3 при ваговому співвідношенні MgO до TiO_2 як 1.2:2 і 1.5:2. Суміш порошків ретельно перемішувалась в керамічній ступці протягом 1 год. Щоб зробити із суміші кремоподібну однорідну пасту, у неї додавалась невелика кількість дистильованої води (0.5 мл) та пропіленгліколю (0.5 мл). Для одержання зразків, легованих Mn , до порошкової суміші додавали водний розчин MnSO_4 з розрахунку концентрації Mn у кінцевому продукті в діапазоні 10-4–1.0 % вузлових атомів Ti . При цьому припускалося, що в кінцевий продукт складається лише з кристалічної фази Mg_2TiO_4 або MgTiO_3 і Mn вбудовується лише на місце Ti .

Зразки відпалювались на повітрі за температур 1100-1200 °C протягом 3 годин в кварцовій та муфельній печах. Відпалені гранули охолоджувались до кімнатної температури повільно (протягом ~ 3 год) або швидко (протягом хв).

На Рисунку 3.4 наведено фотографії фосфорів $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ з різною концентрацією легуючої домішки, одержаних при спіканні за температури 1150°C протягом 3 годин. Видно, що колір фосфорів змінюється від білого для $N_{\text{Mn}} < 0.01\%$ до коралового для $N_{\text{Mn}} > 0.01\%$. і стає більш насиченим із збільшенням концентрації легуючої домішки. Зазначені зміни в кольорі, вочевидь, зумовлені появою поглинання іонів Mn^{4+} , які вбудовуються в кристалічну решітку Mg_2TiO_4 і займають місце вузлових атомів Ti^{4+} .



Рисунок 3.4 - Керамічні зразки та одержані з них порошки червоних фосфорів $Mg_2TiO_4:Mn$ з різною концентрацією легуючої домішки Mn.

Висновки до розділу III

1. Приведено блок-схему установки для вимірювання спектрів фотолюмінесценції у видимій області та спектрів збудження люмінесценції. Розглянуто всі компоненти, які входять в дану установку. Приведено принцип роботи установки.
2. Розглянуто метод та алгоритм роботи з програмою Fityk, а також приведено
3. Було детально розглянуто процес одержання досліджуваних зразків

РОЗДІЛ IV ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

4.1 Експериментальні результати

Спектри ФЛ та збудження ФЛ за кімнатної температури були зареєстровані у легованих марганцем (Mn) керамічних зразках орто- та метатитанатів магнію, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ та $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$, відповідно. Спектри ФЛ та збудження ФЛ детектувались за допомогою ґраткового спектрометра, оснащеного фотоелектронним помножувачем, що є чутливим в спектральному діапазоні 200-900 нм. ФЛ збуджувалась світлом неперервного діодного лазера (50 мВт) з довжиною хвилі 409 нм та світлом ксенонової лампи (150 Вт), пропущеним через ґратковий монохроматор.

На Рисунку 4.1 показано спектри ФЛ у зразках $\text{MgTiO}_3\text{:0.1\%Mn}$ із різним часом спікання за температури 1100°C. З рисунка видно, що більш тривалий час спікання призводить до зростання інтенсивності спектра ФЛ у зразках $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$.

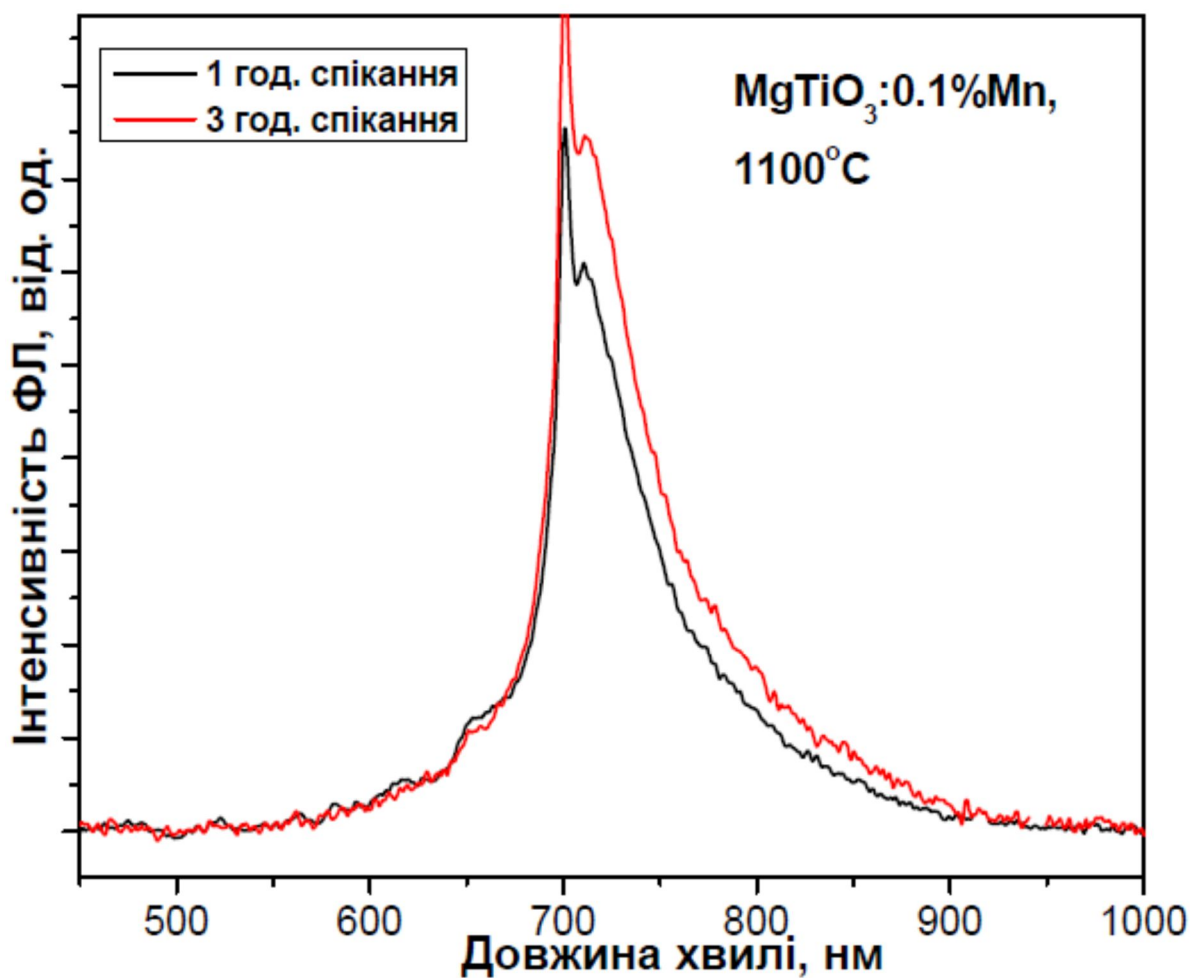


Рисунок 4.1 - Спектри ФЛ у зразках $\text{MgTiO}_3:0.1\%\text{Mn}$ із різним часом спікання за температури 1100°C .

На Рисунку 4.2 наведено спектри ФЛ у зразках $\text{MgTiO}_3:0.1\%\text{Mn}$ залежно від температури спікання та різним часом спікання. З рисунка видно, що зростання температури спікання призводить до значного збільшення інтенсивності спектрів ФЛ у зразках $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$.

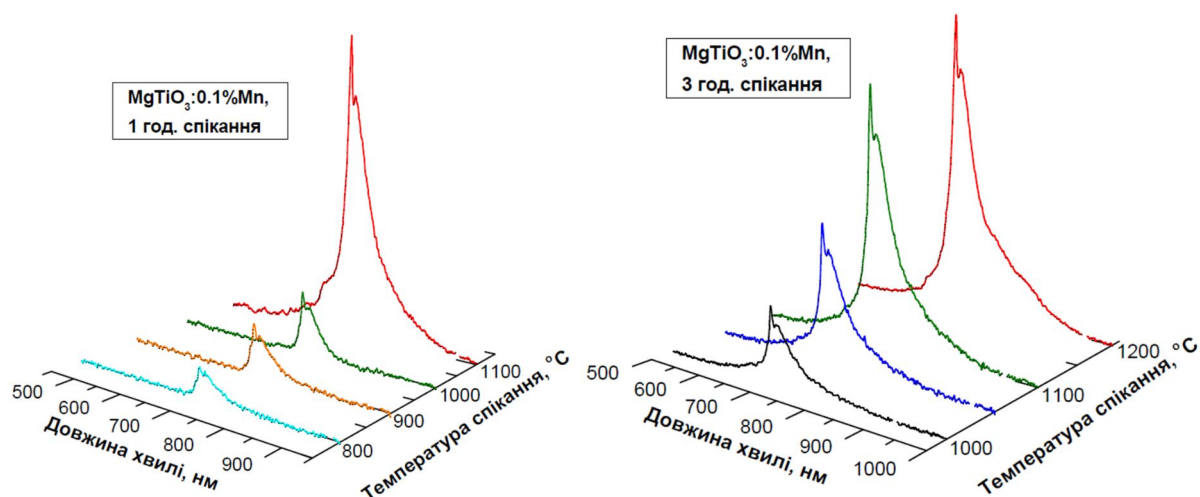


Рисунок. 4.2 - Спектри ФЛ у зразках $\text{MgTiO}_3:0.1\%\text{Mn}$ залежно від температури спікання протягом 1 години (зліва) та 3 годин (праворуч).

З моделювання спектрів ФЛ керамічних зразків $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$ було спостережено смуги в червоній області спектру з піками у діапазоні від 653 нм до 761 нм ($1 \text{ нм} = 1239.84193 \text{ еВ}$) (Рисунок 4.3). Координати кольоровості для $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ (0.7233, 0.2767) відповідно до хроматичної діаграми міжнародної комісії з освітленості (CIE), в той час як смуга ФЛ для фосфору $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ покриває область від 600 до 800 нм, що відноситься до ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ переходу іона Mn^{4+} [24-26]. Тому спостережені смуги можна віднести до спин-заборонених переходів іонів Mn^{4+} у кристалічній фазі MgTiO_3 .

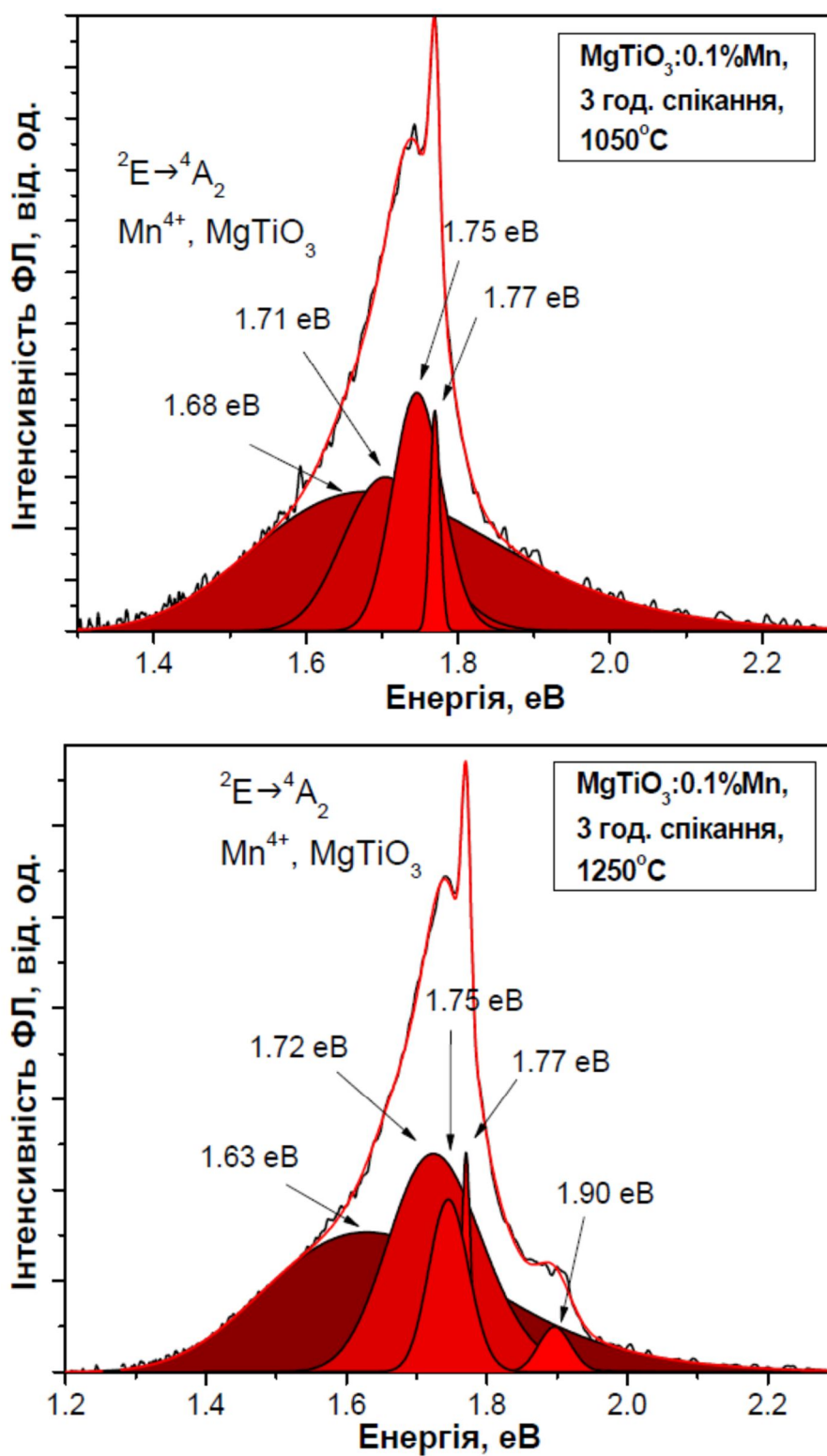


Рисунок 4.3 - Спектри ФЛ (чорна лінія), виміряні у керамічних зразках $\text{Mg}_3\text{TiO}_4:0.1\%\text{Mn}$, одержаних за 1050°C (зверху) та 1250°C (знизу), компоненти спектрів ФЛ та сума модельованих компонентів (червона лінія).

Форма спектра ФЛ, а також спектральне положення максимумів збігаються з тим, що повідомлялись для таких фосфорів у [27-30].

Як видно з Рисунка 4.4 в спектрі збудження, виміряному в максимумі смуги ФЛ (700 нм) у зразку $\text{MgTiO}_3:0.1\%\text{Mn}$ із температурою спікання 1000°C , спостерігаються дві широкі смуги: одна в УФ, а інша в зеленій областях спектра, а також одна слабка смуга між цими двома. Максимуми смуг збудження ФЛ при 700 нм становлять: 369 нм, 438 нм та 542 нм, що відповідає $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$, $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{T}_2$ та $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ переходам Mn^{4+} іонів у фазі MgTiO_3 . Смуга на 331 нм відповідає оптичним переходам зона-рівень $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ (charge transfer transitions, СТТ). Такі ж самі смуги були детектовані в спектрах оптичного поглинання досліджуваних зразків.

На Рисунку 4.5 показано спектри ФЛ керамічних зразків $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$, одержаних за різних температур та різної концентрації Mn. Видно, що інтенсивність спектрів ФЛ сильно залежить від концентрації легуючої домішки Mn у всіх зразках.

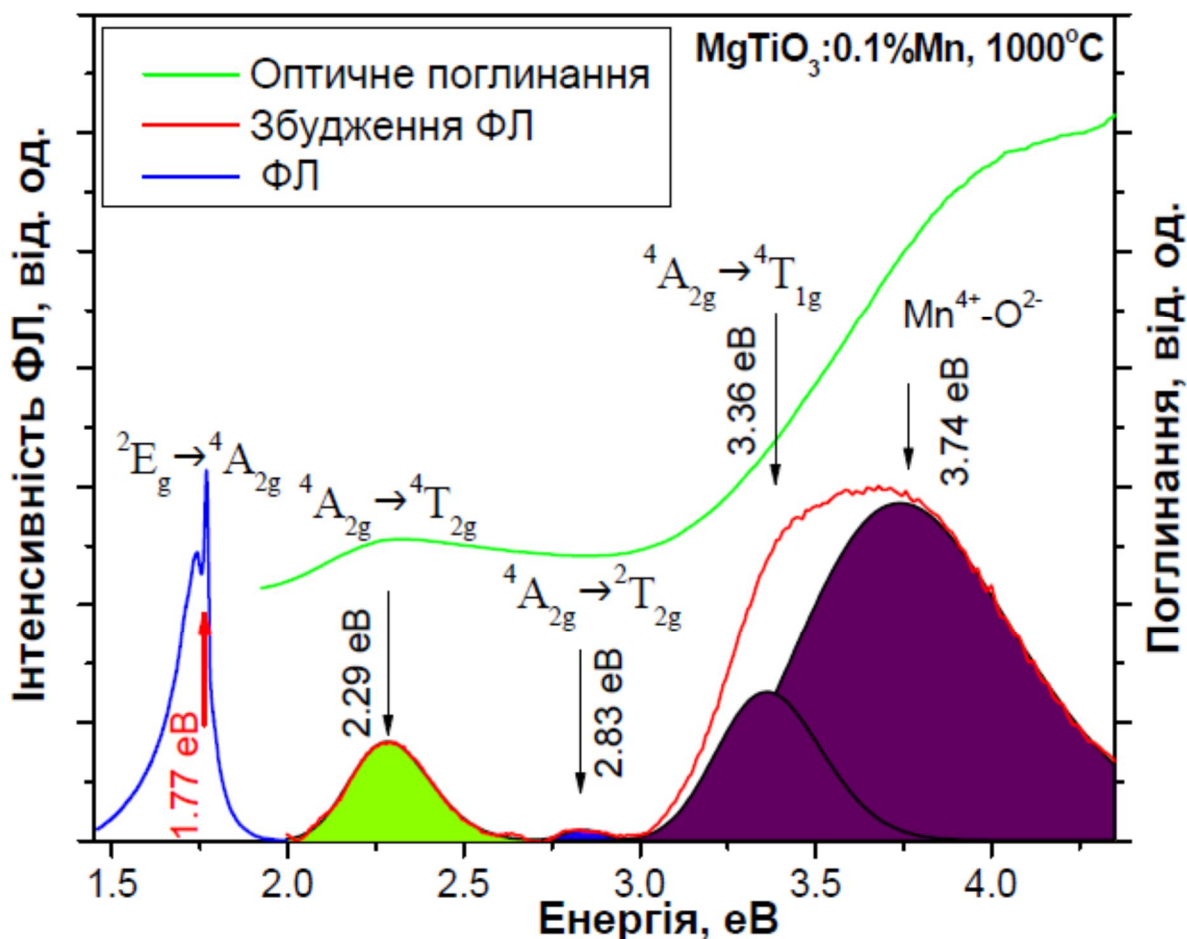


Рисунок 4.4 - Спектри ФЛ, збудження ФЛ та оптичного поглинання керамічних зразків $\text{MgTiO}_3:0.1\%\text{Mn}$ з температурою спікання 1000°C . Спектр збудження ФЛ виміряний в максимумі смуги ФЛ (700 нм).

На Рисунку 4.6 наведено результат моделювання спектрів ФЛ, виміряних у керамічних зразках $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1.0\%\text{Mn}$, одержаних за 1100°C та 1200°C . З рисунка видно, що спектри ФЛ складаються зі смуг з максимумами при 658 нм, 667 нм, 694 нм та 702 нм. Смуги при 658 нм, 667 нм, 694 нм відносяться до спин-заборонених ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ переходів іона Mn^{4+} у кристалічній фазі Mg_2TiO_4 , в той час як смуга при 702 нм відповідає спин-забороненим ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ переходам іона Mn^{4+} у кристалічній фазі MgTiO_3 . Було виявлено, що при концентрації Mn більше ніж 0.1 % мол. та за температур спікання вище ніж 1100°C , внесок випромінювання іонів Mn^{4+} , що знаходяться у фазі MgTiO_3 (пік на 702 нм), у спектрі ФЛ від $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$ зникає.

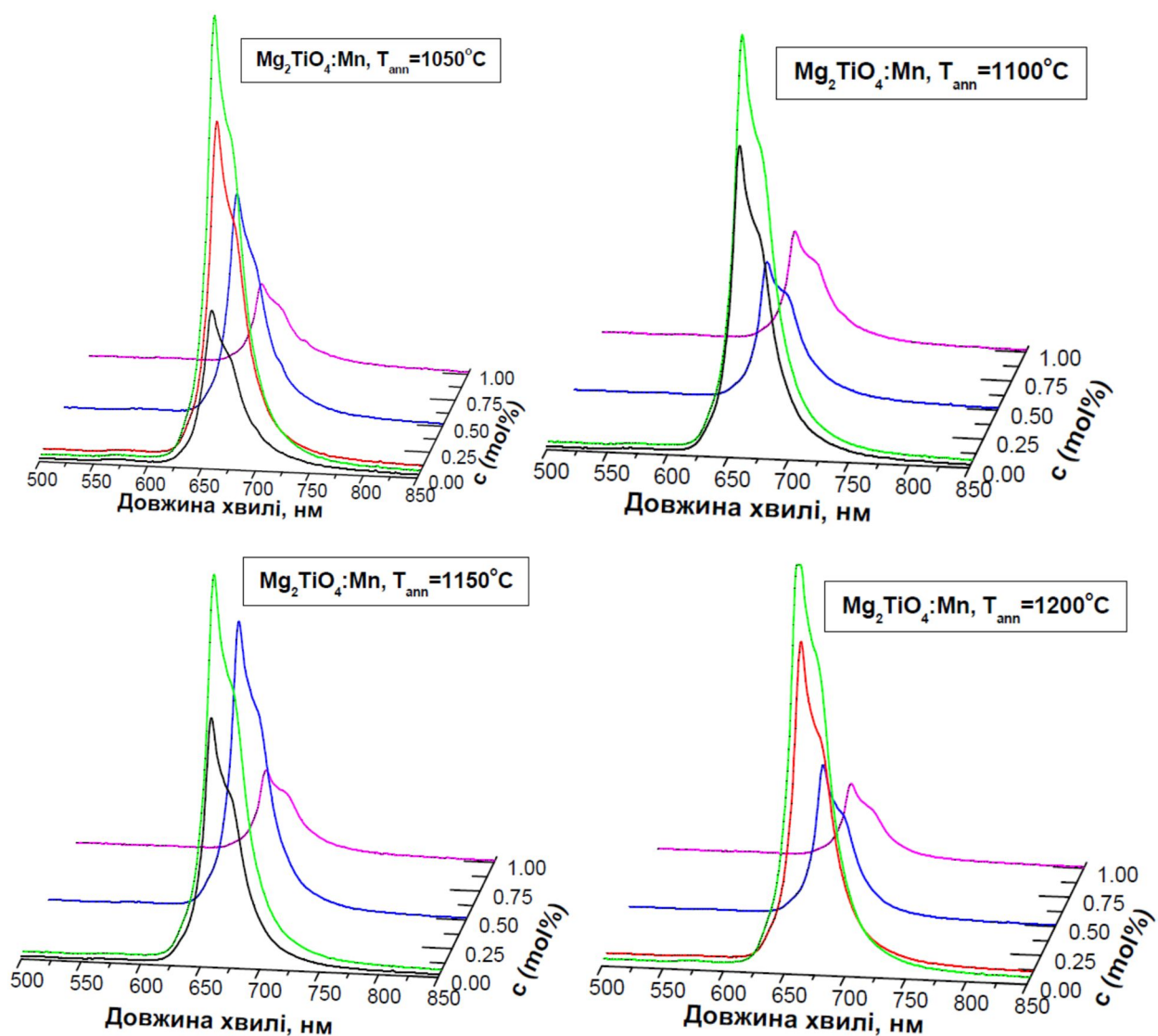


Рисунок 4.5 - Спектри ФЛ, виміряні у керамічних зразках $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$, синтезованих із різною концентрацією марганцю (c, mol%) та за різних температур.

На Рисунку 4.7 показано залежність інтенсивності компонент ФЛ від концентрації Mn у зразках $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$, синтезованих за 1050°C . Виявилось, що максимальна інтенсивність спектрів ФЛ від Mn^{4+} у кристалічній фазі Mg_2TiO_4 спостерігається у зразках $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$ з концентрацією Mn 0.05 %. Подальше зростання кількості легуючої домішки Mn призводить до зменшення інтенсивності ФЛ.

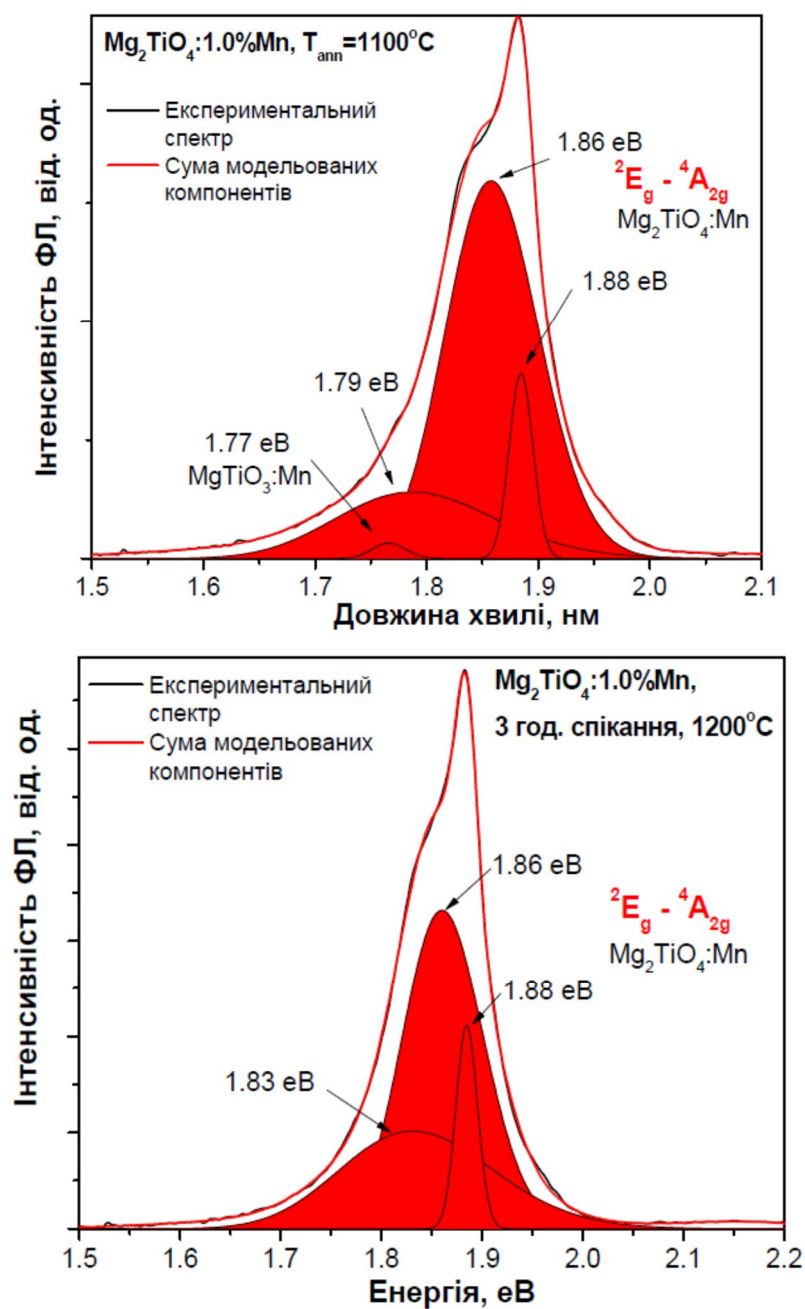


Рисунок 4.6 - Спектри ФЛ (чорна лінія), виміряні у керамічних зразках $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1.0\%\text{Mn}$, одержаних за 1100°C (зверху) та 1200°C (знизу), компоненти спектрів ФЛ та сума модельованих компонентів (червона лінія).

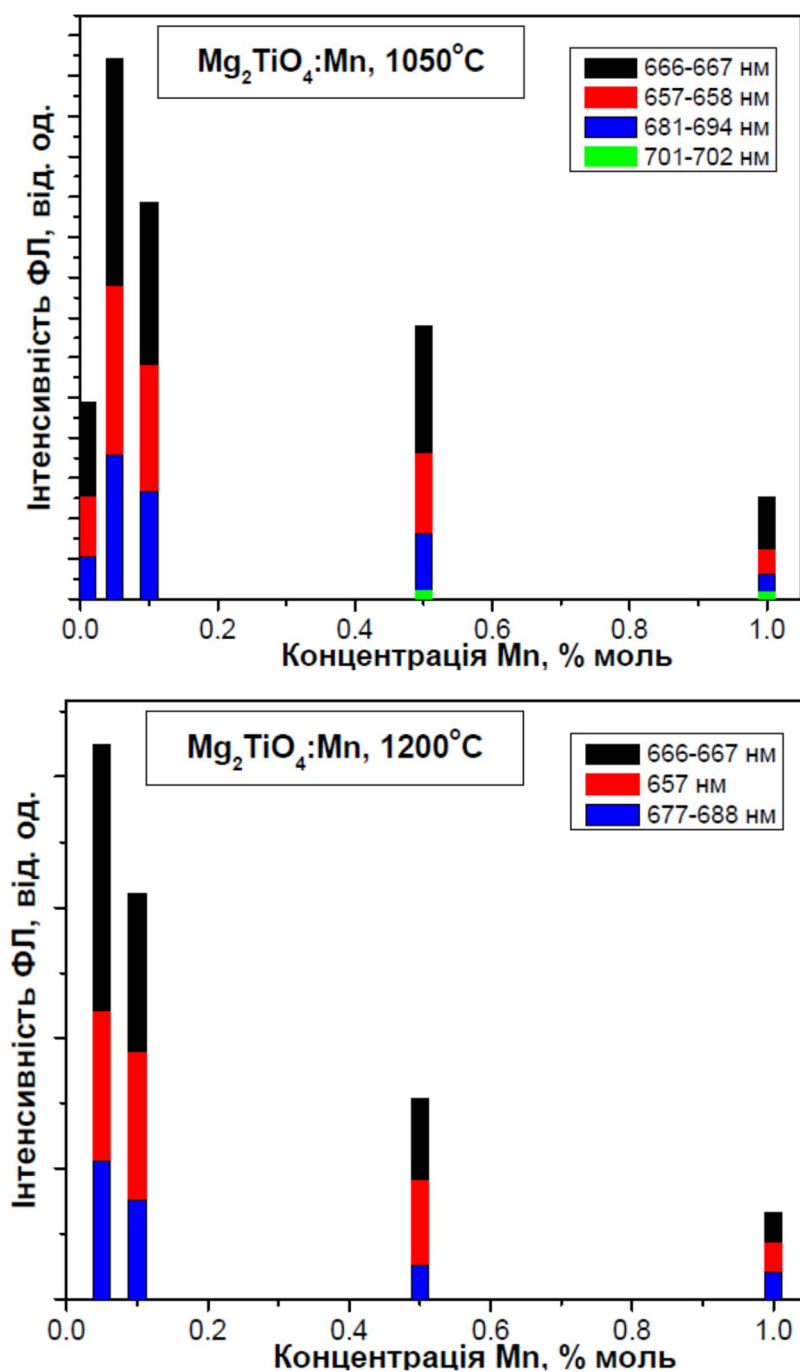


Рисунок 4.7 - Залежність інтенсивності компонент ФЛ від концентрації Mn у зразках $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$, синтезованих за 1050°C (зверху) та 1200°C (знизу).

Спектри збудження ФЛ у зразках $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:0.1\%\text{Mn}$, синтезованих за 1120°C , виміряні в максимумі ФЛ (658 nm), показано на Рисунку 4.8. З Рисунка 4.8 видно, що у фазі Mg_2TiO_4 спектри збудження ФЛ іонів Mn^{4+} мають інтенсивні смуги при 342 nm, 489 nm та 405 nm. Ці смуги спричинені спін-

дозволенними переходами іонів Mn^{4+} ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ та ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, та спін-забороненим переходом ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$, відповідно. Також потрібно зазначити, що в УФ пік збудження ФЛ від $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:0.1\%\text{Mn}$, ще дає внесок пік, що відповідає оптичним переходам зона-рівень $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ (СТТ).

На Рисунку 4.9 наведено порівняння спектрів ФЛ зразків $\text{MgTiO}_3:0.1\%\text{Mn}$ та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:0.1\%\text{Mn}$, отриманих за температури спікання 1200°C , що були виміряні за кімнатної температури при збудженні світлом лазера з довжиною хвилі 409 нм. Виявилось, що інтенсивність спостереженої ФЛ іонів Mn^{4+} у зразках Mg_2TiO_4 є значно вищою від інтенсивності ФЛ іонів Mn^{4+} у зразках MgTiO_3 .

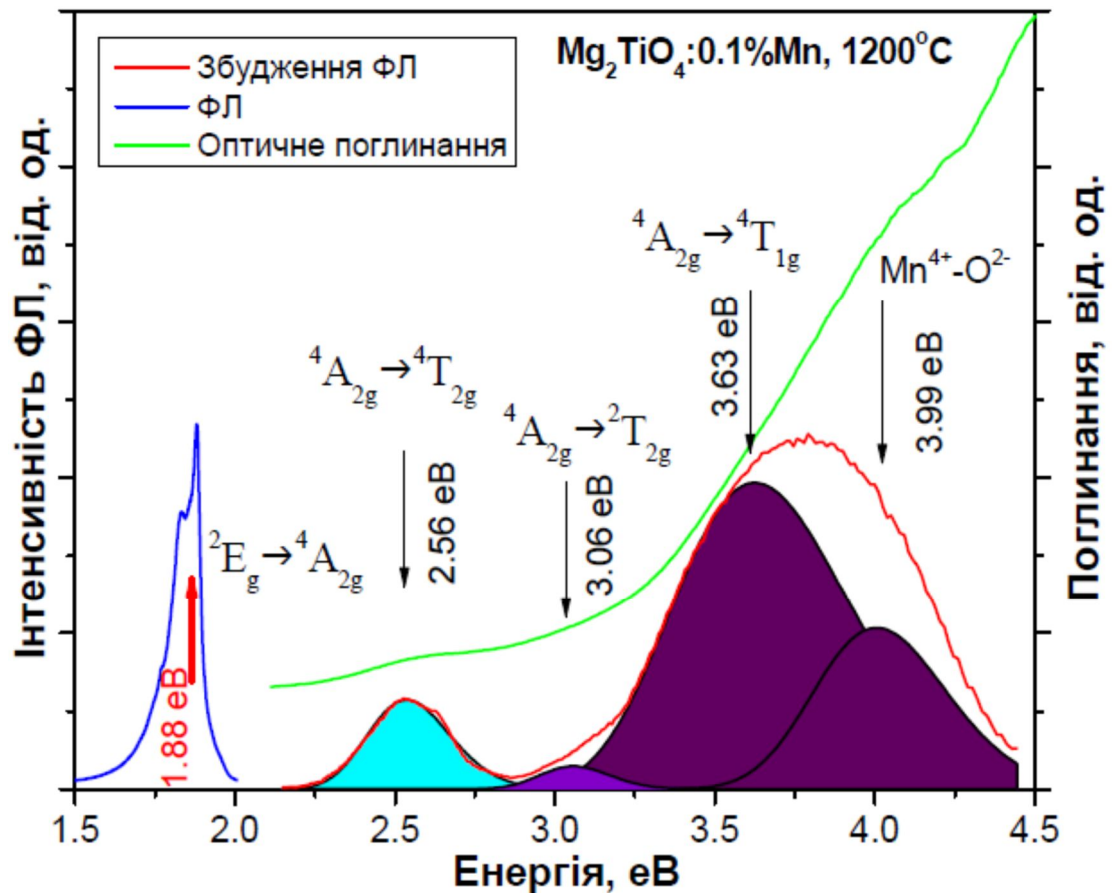


Рисунок 4.8 - Спектри ФЛ, збудження ФЛ та оптичного поглинання іонів Mn^{4+} у фазі Mg_2TiO_4 , спостережені у керамічних зразках $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:0.1\%\text{Mn}$, з температурою спікання 1200°C . Спектр збудження ФЛ виміряний в максимумі смуги ФЛ (658 нм).

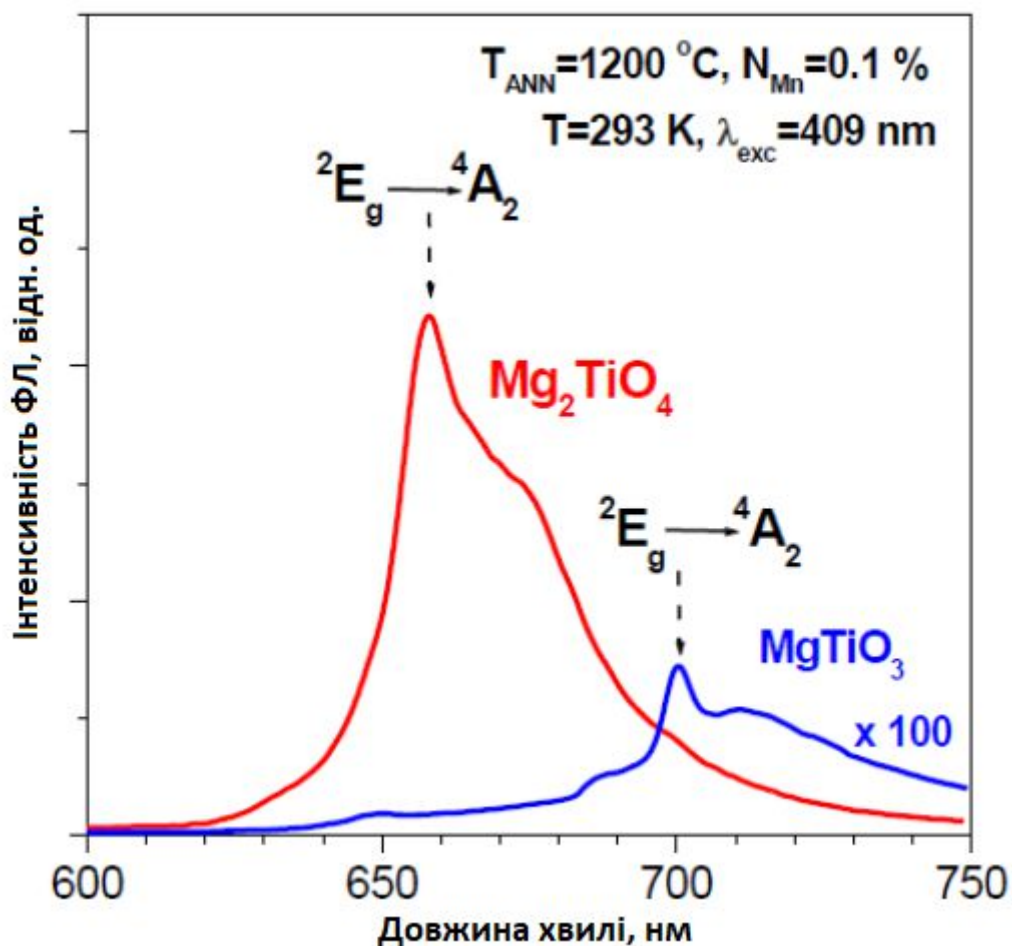


Рисунок 4.9 - Порівняння спектрів ФЛ зразків $\text{MgTiO}_3:0.1\%\text{Mn}$ та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:0.1\%\text{Mn}$, отриманих за температури спікання 1200°C , що були виміряні за кімнатної температури при збудженні світлом лазера з довжиною хвилі 409 нм.

4.2 Аналіз експериментальних результатів

З даних спектрів ФЛ та збудження ФЛ керамічних зразків $\text{MgTiO}_3:0.1\%\text{Mn}$ з температурою спікання 1000°C можна визначити, що рівні енергії ${}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{T}_1$ та ${}^2\text{E}_g$ мають значення 18450 cm^{-1} , 27100 cm^{-1} та 14286 cm^{-1} ,

відповідно. В той час як для керамічних зразках $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:0.1\%\text{Mn}$ з температурою спікання 1200°C рівні енергії 4T_2 , 4T_1 та 2E_g приймають значення 20450 см^{-1} , 29240 см^{-1} та 15198 см^{-1} , відповідно.

Добре відомо, що іони Mn^{4+} є чутливими до оточення кристалічного поля через їх специфічну $3d^3$ електронну конфігурацію. Для вивчення впливу кристалічного поля на люмінесцентні властивості $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$ та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$ було визначено параметри Рака (B, C) та силу кристалічного поля (Dq) з наступних співвідношень:

$$Dq = \frac{E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)}{10} \quad (4.1)$$

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{(x^2-10x)} \quad (4.2)$$

$$x = \frac{E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1) - E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)}{Dq} \quad (4.3)$$

$$\frac{E({}^2E_g \rightarrow {}^4A_2)}{B} = \frac{3.05C}{B} + 7.9 - \frac{1.8B}{Dq} \quad (4.4)$$

Використовуючи отримані параметри B, C, Dq було визначено енергії інших станів 2T_1 , 2A_1 та 4T_1 у $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$ та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$ з наступних рівнянь:

$$E({}^2E_g \rightarrow {}^2T_1) = \frac{66B^2}{10Dq} \quad (4.5)$$

$$E({}^4A_2 \rightarrow {}^2A_1) = 10Dq + 4B + 3C \quad (4.6)$$

$$E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1) = 15Dq + 7.5B - 0.5[100Dq^2 - 180DqB + 225B^2]^{1/2} \quad (4.7)$$

Отримані значення із рівнянь (1)-(7) параметрів кристалічного поля та енергетичних станів іонів Mn^{4+} у керамічних зразках $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$ та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$ представлено в Таблиці 4.1

Таблиця 4.1 - Параметри кристалічного поля та енергетичних станів іонів Mn^{4+} у керамічних зразках $MgTiO_3:Mn$ та $Mg_2TiO_4:Mn$.

Параметр	$MgTiO_3:0.1\%Mn$, 1000°C	$Mg_2TiO_4:0.1\%Mn$, 1200°C
Dq , cm^{-1}	1845	2045
B , cm^{-1}	925	903
C , cm^{-1}	3378	3553
Dq/B , cm^{-1}	1.995	2.266
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, cm^{-1}	18450	20450
${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$, cm^{-1}	22831	24691
${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$, cm^{-1}	27100	29240
${}^2E_g \rightarrow {}^4A_2$, cm^{-1}	14286	15198
${}^2E_g \rightarrow {}^2T_1$, cm^{-1}	3060	2629
${}^4A_2 \rightarrow {}^2A_1$, cm^{-1}	32285	34720
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, cm^{-1}	27100	29240

Відомо, що в ідеальному октаедричному оточенні кристала залежність енергетичних рівнів іонів Mn^{4+} від сили кристалічного поля детально ілюструється енергетичною діаграмою Танабе-Сугано (Рисунок 4.10). Відповідно до цієї діаграми Танабе-Сугано енергія переходів ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ та ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ сильно залежить від сили кристалічного поля. Водночас енергія випромінюваного переходу ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ майже не залежить від сили кристалічного поля, але суттєво залежить від складу матриці [31]. Енергія кванта випромінювання Mn^{4+} залежить, в основному, від ковалентності зв'язку Mn^{4+} та лігандів: чим сильніше ковалентний хімічний зв'язок, тим значніше буде нефелоксетичний ефект, обумовлений впливом електронної хмари аніона-ліганда (L), що призводить до збільшення ковалентності зв'язку Mn^{4+} -L та зниженню цього випромінювального рівня Mn^{4+} . Таким чином, із

збільшенням перетину хвильової функції іону домішки Mn та ліганду, енергія рівня іону $\text{Mn}^{4+} {}^2\text{E}_g$ зменшуватиметься [24].

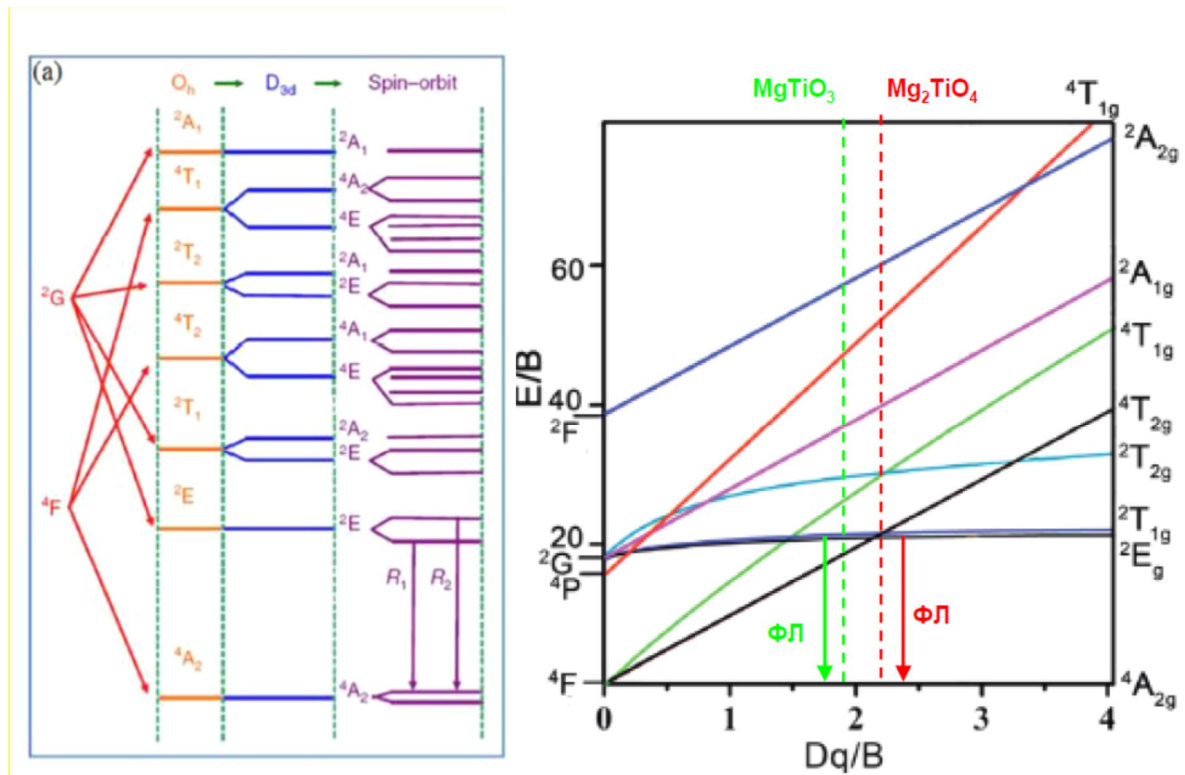


Рисунок 4.10 - Розщеплення енергетичних рівнів іонів Mn^{4+} в октаедричному оточенні із врахуванням ефекту спін-орбітальної взаємодії (а) та діаграма Танабе-Сугано для іонів Mn^{4+} у $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$ та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$ (б).

Відповідно до [32], можна обрахувати параметр β_1 , що кількісно описує нефелоксетичний ефект як:

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right)^2 + \left(\frac{C}{C_0}\right)^2},$$

де $B_0 = 1160 \text{ cm}^{-1}$ та $C_0 = 4303 \text{ cm}^{-1}$ значення вільного іона для Mn^{4+} .

Використовуючи отримані параметри B та C було визначено $\beta_1 = 1.119$ для $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$, в той час як $\beta_1 = 1.135$ для $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$.

Нефелоксетичний ефект ще залежить від характеру оточуючих лігандів та від довжин хімічних зв'язків і кутів між ними. Цей ефект має вплив на енергію рівня 2E_g через зменшення значення параметрів Рака. Відомо, що довжина зв'язків $Mn^{4+}-O^{2-}$ у Mg_2TiO_4 є меншою, ніж у $MgTiO_3$, та складає $\sim 1.99 \text{ \AA}$ [43], відповідно. Це зумовлює більш сильне кристалічне поле і більшу енергію переходів ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ у Mg_2TiO_4 [33-36].

Водночас, як видно з Таблиці 1, значення параметра Рака S є меншим у $MgTiO_3:Mn$, що призводить до меншої енергії рівня 2E_g порівняно з $Mg_2TiO_4:Mn$. Це пояснює чому у $MgTiO_3:Mn$ енергії переходів поглинання та випромінювання іонів Mn^{4+} зсунуто в червону область порівняно з відповідними переходами у $Mg_2TiO_4:Mn$ [37]. Цей ефект виявляється як у спектрах ФЛ та збудження ФЛ, так і у спектрах оптичного поглинання [38-40].

Як було зазначено вище, максимальна інтенсивність спектрів ФЛ у $Mg_2TiO_4:Mn$ спостерігалась за концентрації Mn 0.05 %, а подальше зростання концентрації легуючої домішки приводить до зниження інтенсивності ФЛ. Це можна пояснити ефектом концентраційного гасіння ФЛ, що пов'язаний зі збільшенням ймовірності обміну носіями між іонами Mn^{4+} завдяки зменшенню відстані між ними. Коли хоча б один з іонів, що бере участь у колективному обміні носіями, є поблизу центра безвипромінювальної рекомбінації, що може захоплювати нерівноважні носії з іону, то ймовірність безвипромінювальної рекомбінації сильно зростає. Такий процес залежатиме від концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації та іонів Mn^{4+} , а також від однорідності розподілу Mn у Mg_2TiO_4 .

Електрична диполь-дипольна взаємодія або обмінна взаємодія може спричинити резонансний обмін енергією між іонами Mn^{4+} . Відповідно до [41], можна оцінити критичну відстань (R_C), для якої вірогідність передачі енергії іншому іону рівняється вірогідності випромінювальної рекомбінації носіїв через рівні іону Mn^{4+} , як:

$$R_c \approx 2 \left[\frac{3V}{4\pi X_c N} \right]^{1/3}, \quad (4.8)$$

де V – об'єм елементарної комірки, X_c – критична концентрація іонів, N – кількість вузлів в ґратці у елементарній комірці, які можуть заміщуватись іонами Mn^{4+} .

Як відомо, параметри елементарної комірки Mg_2TiO_4 , що складається з восьми одиниць формули, де атоми Ti займають тетраедричні положення, це: $a = b = c = 8.4335(2) \text{ \AA}$ [42-45], $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Тоді маємо, що: $V = 599.82 \text{ \AA}^3$, $N = 8$, $X_c = 0.0005$. Звідки відповідно до рівняння (5) маємо значення $R_c = 65.915 \text{ \AA} = 6.5 \text{ нм}$, що є набагато більше відстані у 5 \AA , що має місце при обмінній взаємодії. Отже, можна дійти висновку, що у зразках $Mg_2TiO_4:Mn$ концентраційне гасіння ФЛ відбувається завдяки електричній мультипольній взаємодії, що узгоджується із попередньо отриманими висновками у [46-47].

Як видно з експериментальних даних край поглинання ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ переходів у $MgTiO_3:Mn$ затягується до 650 нм , таким чином за високої концентрації іонів Mn^{4+} фосфор $MgTiO_3:Mn$ мав би набувати рожевого кольору. Через те що цього не було виявлено, можна вважати, що концентрація іонів Mn^{4+} у зразках $MgTiO_3:Mn$ є значно меншою за концентрацію легуючої домішки Mn . Таким чином можна дійти висновку, що простішими способами отримання високої інтенсивності ФЛ іонів Mn^{4+} у фазі $MgTiO_3$ є збільшення концентрації самих центрів Mn^{4+} , а також зменшення концентрації іонів марганцю, що перебувають в інших зарядових станах, наприклад іонів Mn^{2+} .

Спостережена значно нижча інтенсивність спектрів ФЛ від Mn^{4+} іонів у керамічних зразках $MgTiO_3:Mn$, ніж у зразках $Mg_2TiO_4:Mn$, може бути обумовлена:

- (1) малою концентрацією центрів Mn^{4+} у зразках $MgTiO_3:Mn$;
- (2) інтенсивним термічним гасінням ФЛ зразках $MgTiO_3:Mn$;
- (3) високою концентрацією центрів безвипромінювальної рекомбінації зразках $MgTiO_3:Mn$.

Більш ймовірною здається перша причина, оскільки не спостерігалось характерне забарвлення для фосфорів $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$, навіть за найвищих концентрацій легуючої домішки марганцю. Відомо, що фосфори $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ з високою концентрацією домішки мають жовтуватий колір, а фосфори $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$ з високою концентрацією домішки є сірувато-зеленоватими. Водночас $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ фосфори показують не тільки більш короткохвильове спектральне положення смуги ФЛ, але й більш короткохвильове положення смуг збудження ФЛ (оптичного поглинання). Дійсно, при впровадженні в кристалічну решітку іона Mn^{4+} утворюється сильне кристалічне поле завдяки його високому ефективному позитивному зарядові. Сила кристалічного поля залежить від положення домішкового іону, зокрема, від відстані $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}$ зв'язку, а саме: сила збільшується зі скороченням довжини зв'язку [48].

Висновки до розділу IV

1. Таким чином, можна зробити висновок, що ФЛ при 660 і 710 нм походять з кристалічних фаз Mg_2TiO_4 і MgTiO_3 , відповідно.
2. Методом фотолюмінесценції ідентифіковані смуги червоної люмінесценції, обумовлені $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$, переходами іонів Mn^{4+} у двох фазах титанату з максимумом при 660 нм у фазі Mg_2TiO_4 і 710 нм у фазі MgTiO_3 .
3. Показано, що максимальна інтенсивність червоної фотолюмінесценції у фазі Mg_2TiO_4 спостерігається при концентраціях марганцю $N_{\text{Mn}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а при більших концентраціях відбувається концентраційне гасіння люмінесценції, зумовлене передачею енергії між іонами Mn^{4+} - Mn^{4+} з наступним захопленням центрами безвипромінювальної рекомбінації

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Робота направлена на вирішення актуальної наукової проблеми: встановленню оптичних властивостей орто- та метатитанатів магнію, легованих марганцем. У роботі розкрито основні властивості титанатів магнію, методи їх отримання та оптичні властивості титанатів магнію. Також приведено фізичні та експериментальні основи методу фотолюмінесценції, що було застосовано для дослідження оптичних властивостей титанатів магнію. Наведено методику приготування керамічних зразків $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$ та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$.

Основні висновки по роботі:

1. Виявлено, що більш тривалий час спікання та зростання температури спікання призводить до зростання інтенсивності спектрів ФЛ у керамічних зразках титанатів магнію, легованих Mn.
2. Встановлено, що спостережені спектри ФЛ у $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$ та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ відносяться до іонів Mn^{4+} .
3. Виявлено, що у зразках $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ концентраційне гасіння ФЛ відбувається завдяки електричній мультипольній взаємодії (максимальна інтенсивність ФЛ іонів Mn^{4+} спостерігається у $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:0.05\%Mn}$)
4. Визначено параметри кристалічного поля та енергетичних станів іонів Mn^{4+} у зразках $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$ та $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$
5. Виявлено, що інтенсивність червоної ФЛ у фосфорах $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$ в 300 разів менша за інтенсивність червоної ФЛ у фосфорах $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$.
6. Запропоновано, що низька інтенсивність червоної ФЛ іонів Mn^{4+} у фазі MgTiO_3 зумовлена низькою концентрацією іонів Mn^{4+} , значним термічним гасінням інтенсивності ФЛ за кімнатної температури і частковим поглинанням УФ світла збудження побічною фазою MgTi_2O_5 .

Отриманий результат стосовно того, що максимальна інтенсивність червоної ФЛ іонів Mn^{4+} у $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:0.05\%\text{Mn}$ має важливу практичну цінність для подальшого застосування цих матеріалів для білих світлодіодів.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Kuganathan N. Defects, dopants and Mg diffusion in MgTiO_3 / N.Kuganathan, P. Iyngaran, R. Vovk, A. Choneos. // *Scientific Reports*. – 2019. – Т.9. – С. 1–9.
2. Yuta N. Pseudobrookite-type MgTi_2O_5 water purification filter with controlled particle morphology / N. Yuta, S. Yoshikazu. // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2019. – Т.3. – С. 334–338.
3. Wang Y. Luminescent performances of Mn^{4+} ions during the phase evolution from MgTiO_3 to Mg_2TiO_4 / X. Yuan, C. Ma, J. Long. // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – Т.85. – С. 234–239.
4. Туркин А. Н. Нитрид галлия как один из перспективных материалов в современной оптоэлектронике / Андрей Н. Туркин. // КОМПОНЕНТЫ И ТЕХНОЛОГИИ. – 2011. – №5. – С. 6–10.
5. Иванов А. В., Фёдоров А. В., Семёнов С. М. Энергосберегающие светильники на основе высокоярких светодиодов // Энергообеспечение и энергосбережение – региональный аспект : XII Всероссийское совещание: материалы докладов. — Томск: СПБ Графикс, 2011. — С. 74—77.
6. Шуберт Ф.Е. Светодиоды. — М.: Физматлит, 2008. — 496 с.
7. Xie R. Optical Properties of (Oxy)Nitride Materials: A Review / R. Xie, H. Hintzen. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Т.96. – С. 665–687.
8. Ji H. Evaluation of new color metrics: guidelines for developing narrow-band red phosphors for WLEDs / H. Ji, J. Yun, C. Hee. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Т.36. – С. 8326–8348.
9. Zhi Z. Research progress and application prospects of transition metal Mn^{4+} -activated luminescent materials / [Z., Z. Nan, X. Mao та ін.]. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Т.39. – С. 9143–9161.

10. Готра З. Энергоефективні світлодіодні освітлювальні системи : [монографія]. / В. Корнага, В. Мартіросова, Г. Нікітський, І. Пастух, А. Рибалочка, В. Сорокін, В. Щиренко; ред.: В. Сорокін; НАН України, Ін-т фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, Нац. ун-т "Львів. політехніка", НАМН України, Ін-т медицини праці. - Київ : Авіцена, 2016. - 334, [1]. с.
11. Вавилов С. И. Собрание сочинений / С. И. Вавилов. М. : Нау-ка, 1952. Т. 2. 416 с.
12. Пека Г. П., Коваленко В. Ф., Куценко В. Н. Люминесцентные методы контроля полупроводниковых материалов и приборов. — Киев, Техника, 1986.
13. Yefanov O. XVis: educational open source program for demonstration of reciprocal space construction and diffraction principles / O.Yefanov, M. Slobodyan, V. Kladko, Y. Polischuk. // Journal of Applied Crystallography. – 2008. – Т.41. – С. 647–652.
14. Pecharsky V. K. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials / V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij. – Department of Chemistry and Biochemistry University: Springer, Boston, MA, 2009. – 728 с. – (Springer, Boston, MA).
15. Н. М. Rietveld, “A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures,” Journal of Applied Crystallography, – 1969. – Т. 2. –С.65–71.
16. Проста фізика: Люмінесценція: [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу:
https://seltokphotonics.com/info/articles/yaka_riznytsya_mizh_lyuminestsentsieyu_fotolyuminestsentsieyu_fluorestsentsieyu_ta_fosforestsentsieyu/
17. Hill R. J. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method/ R. J. Hill C. J. Howard// Journal of Applied Crystallography– 1987. –Т.20.–С. 467– 474.
18. А.И.Андреев, С.В.Мухин, В.В.Некрасов, В.А.Никитенко, А.В.Пауткина. Модульная многофункциональная оптоволоконная спектрометрическая

- система (Люминесценция твёрдых тел. Фотолюминесценция).
[Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу:
<https://www.avantes.ru/articles/up1/6.php>
19. Chipera S. J. FULLPAT: A Full-Pattern Quantitative Analysis Program for X-Ray Powder Dif-fraction Using Measured and Calculated Patterns/ S. J. Chipera D. L. Bish// Journal of Applied Crystallography– 2002. –Т. 35.– С. 744– 749.
 20. Markevich I.V. Formation of MgZnO alloy under thermodynamic conditions / I.V. Markevich, T.R.Stara, A.V.Kuchuk, Yu.O.Polishchuk // Physica B Cond Mat –2014.–Т.453.–С.123–126.
 21. Valant M. A Mechanism for Low-Temperature Sintering / [R. C. Pullar, D. Suvorov та ін.]. // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Т.26. – С. 777–2783
 22. Wang X. Effects of MgO Additive on Structural, Dielectric Properties and Breakdown Strength of Mg₂TiO₄ Ceramics Doped with ZnO-B₂O₃ Glass /, M. Wang, Z. Li, W. Lu. // Advances in Multifunctional Materials and Systems. – 2014. – Т.2. – С. 77–86.
 23. Wojdyr M. Fityk [Электронный ресурс] / М. Wojdyr – Режим доступа до ресурсу: <http://fityk.nieto.pl/>.
 24. wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program / М. Wojdyr. // J. Appl. Cryst.. – 2010. – №43. – С. 1126–1128.
 25. M. G. Brik, S. J. Camardello, A. M. Srivastava, Influence of Covalency on the Mn⁴⁺ 2E_g→4A_{2g} Emission Energy in Crystals // ECS J. Sol. St. Sci. Technol. 4 (2015) R39-R43
 26. S. Liang, M. Shang, H. Lian, K. Li, Y. Zhang, J. Lin, J. Mater. Chem. C 5(11), 2927–2935 (2017)
 27. X. Huang, Nat. Photonics. 8, 748–749 (2014)
 28. J. Long, C. Ma, Y. Wang, X. Yuan, M. Du, R. Ma, Z. Wen, J. Zhang, Y. Cao, Lumines-cent performances of Mn⁴⁺ ions during the phase evolution from

- MgTiO₃ to Mg₂TiO₄ // Mater. Res. Bull. 85 (2017) 234–239. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.09.015;
29. G. Villela, Saïkali, A. Louat, J. Pâris, F. Gaume-Mahn, Le metatitanate de magnesium, nouvelle matrice pour l'étude de la fluorescence de l'ion Mn⁴⁺. Preparation et propriétés de luminescence // J. Phys. Chem. Sol. 30 Iss. 11 (1969) 2599-2605;
 30. R. Louat, A. Louat, E. Duval, Temperature Dependence of the Mn⁴⁺ R-Lines and Vibronic Transitions in MgTiO₃, and Mg₂TiO₄, // Phys. Stat. Sol. (b) 46 (1971) 559-565,
 31. V. Dordevic, M. G. Brik, A. M. Srivastava, M. Medic, P. Vulic, E. Glais, B. Viana, M. D. Dramicanin, Luminescence of Mn⁴⁺ ions in CaTiO₃ and MgTiO₃ perovskites: Relationship of experimental spectroscopic data and crystal field calculations // Optical Materials, Volume 74, p. 46-51
 32. D. Chen, Y. Zhou and J. Zhong, A Review on Mn⁴⁺ Activator in Solids for Warm White Light-Emitting Diodes // RSC Adv. 6 (2016) 86285-86296.
 33. M. G. Brik, S. J. Camardello, A. M. Srivastava, N. M. Avram and A. Suchocki, ECS J. Solid State Sci. Technol., 2016, 5, R3067–R3077; Y. Chen, K. Wu, J. He, Z. Tang, J. Shi, Y. Xu and Z. Liu, J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 8828–8835
 34. P. K. S. (1-x)MgAl₂O₄-xTiO₂ dielectrics for microwave and millimeter wave applications /, M. P., S. T. M., B. V. P.. // Applied Physics A. – 2005. – T.81. – C. 823–826.
 35. Synthesis of MgTiO₃ Nanoparticles for Photocatalytic Applications Ujwala O. Bhagwat, [a]. Jerry J. Wu, [b]. Abdullah M. Asiri, [c]. and Sambandam Anandan* [a]. / ChemistrySelect 2019, T.4, C.788 –796
 36. R. Louat, A. Louat, E. Duval, Temperature Dependence of the Mn⁴⁺ R-Lines and Vibronic Transitions in MgTiO₃, and Mg₂TiO₄, // Phys. Stat. Sol. (b) 46 (1971) 559-565;

37. L. Borkovska, L. Khomenkova, I. Markevich, M. Osipyonok, T. Stara, O. Gudymenko, V. Kladko, M. Baran, S. Lavoryk, X. Portier, T. Kryshtab, Effect of Li^+ co-doping on structural and luminescence properties of Mn^{4+} activated magnesium titanate films // *J. Mater. Sci.: Mat. Electron.* 29 (2018) 15613
38. J. Tauc, A. Menth. States in the gap // *J. Non-Cryst. Solids* 8–10, (1972) 569–585
39. M. A. Ehsan, R. Naeem, V. McKee, A. S. Hakeem, M. Mazhar, MgTi_2O_5 thin films from single molecular precursor for photoelectrochemical water splitting // *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 161 (2017) 328–337;
40. T. S. Kumar, R.K. Bhuyan, D. Pamu, Effect of post annealing on structural, optical and dielectric properties of MgTiO_3 thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 264, 184–190 (2013)
41. G. Blasse, Energy transfer in oxidic phosphors // *Phys. Lett.* 28A, No 6 (1968) 444–445
42. T. Ye, S. Li, X. Wu, M. Xu, X. Wei, K. Wang, H. Bao, J. Wang and J. Chen, Sol–gel preparation of efficient red phosphor $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$ and XAFS investigation on the substitution of Mn^{4+} for Ti^{4+} // *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 4327–4333].
43. M. A. Ehsan, R. Naeem, V. McKee, A. S. Hakeem, M. Mazhar, MgTi_2O_5 thin films from single molecular precursor for photoelectrochemical water splitting // *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 161 (2017) 328–337.
44. F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, G. Gasparotto, D. M. Tobaldi, Crystal structure, optical properties and colouring performance of karrooite MgTi_2O_5 ceramic pigments // *J. Sol. State Chem.* 180 (2007) 3196–3210
45. M. M. Medic, M. G. Brik, G. Drazic, Z. M. Antic, V. M. Lojpur, M. D. Dramicanin, Deep-Red Emitting Mn^{4+} Doped Mg_2TiO_4 Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 724–730.
46. G. Blasse, Energy transfer in oxidic phosphors // *Phys. Lett.* 28A, No 6 (1968) 444–445; G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials* (Springer, Berlin, 2005)

47. T. Ye, S. Li, X. Wu, M. Xu, X. Wei, K. Wang, H. Bao, J. Wang and J. Chen, Sol-gel preparation of efficient red phosphor $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ and XAFS investigation on the substitution of Mn^{4+} for Ti^{4+} // J. Mater. Chem. C 1 (2013) 4327-4333
48. L. Wang, Z. Dai, R. Zhou, B. Qu and X. C. Zeng, Understanding the quenching nature of Mn^{4+} in wide band gap inorganic compounds: design principles for Mn^{4+} phosphors with higher efficiency // Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 16992-16999.